

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL**

**SÉLECTIVITÉ DU PROCÉDÉ DE DÉLIGNIFICATION  
DANS LA MISE EN PÂTE DU BOULEAU PAR SOLVOLYSE**

**MÉMOIRE DE RECHERCHE  
PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE**

**PAR  
MARIAME SAKANOKO**

**DÉCEMBRE 1997**

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Ce mémoire a été réalisé  
à l'université du Québec à Trois-Rivières  
dans le cadre du programme  
de maîtrise en chimie  
de l'université du Québec à Montréal  
extensionné à l'université du Québec à Trois-Rivières

## **REMERCIEMENTS**

Tous mes remerciements à mon Directeur et ma Co-directrice de recherche Monsieur Claude Daneault, du département de chimie-biologie et Madame Rubie Chen, du département de génie chimique, pour leurs conseils et leur contribution dans la réalisation de ce projet de recherche.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du comité d'encadrement composé de Monsieur Pierre Tancrède, responsable du programme de la Maîtrise en chimie, et Monsieur Sylvain Robert, tous professeurs de Chimie à l'Université du Québec à Trois-Rivières.

## RÉSUMÉ

La plupart des pâtes sont fabriquées à partir de bois résineux. Cette ressource est en état de diminution et le Québec devra donc faire face à une pénurie de résineux alors qu'il existe une quantité importante de bois feuillus. Le bouleau à papier est moins coûteux et le moins utilisé dans les deux industries majeures, soit l'industrie du bois et l'industrie papetière. Ces facteurs motivent un recours plus intensif à des essences du bois feuillu peu utilisées pour la fabrication des pâtes. Le choix d'un procédé alcalin s'avère nécessaire car plusieurs usines kraft pourraient éventuellement se convertir en un procédé de solvolysé jugé moins polluant. L'éthanol dénaturé est employé car il possède une température d'ébullition plus élevée que celle du méthanol; le risque d'explosion est donc moins élevé. De plus, l'éthanol dénaturé est moins toxique.

Dans ce projet de recherche, nous nous intéressons à la délignification du bouleau blanc avec des rendements en hydrate de carbone acceptables. Pour mener à bien cette tâche, les cuissons sont réalisées dans divers milieux (Soude-Eau, Soude-Eau-Éthanol, et Eau-Éthanol).

Les résultats expérimentaux indiquent que l'éthanol et la soude sont tous des agents de délignification. L'effet de synergie entre la soude et l'alcool accélère la délignification. La solvolysé alcaline du bouleau avec 15% de soude conduit à des pâtes chimiques bien délignifiées (90% de délignification) avec une bonne sélectivité. Comparativement aux cuissons en milieu conventionnel, elle se caractérise par une cinétique rapide avec des rendements en hydrate de carbone élevés (55.9%). Le taux de soude absorbée est suffisant pour assurer la coupure des liaisons et assurer une excellente délignification. Ce qui représente un avantage considérable par rapport aux cuissons Soude-Eau et Eau-Éthanol. En milieu alcalin, un traitement prolongé cause une dégradation importante des chaînes celluloses. Le procédé de solvolysé alcaline peut être utilisé dans la production de pâte à partir du bouleau blanc.

**Mots-clés:** Délignification - solvolysé alcaline - bouleau blanc - éthanol

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	I
RÉSUMÉ.....	II
TABLE DES MATIÈRES.....	III
LISTE DES TABLEAUX.....	VI
LISTE DES FIGURES.....	VII
NOMENCLATURE.....	X
CHAPITRE I	
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE II	
REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	3
2.1 Historique de la mise en pâte.....	3
2.2 Généralités.....	5
2.3 Procédés chimiques conventionnels.....	8
2.3.1 Procédé kraft.....	9
2.3.2 Procédé au sulfite.....	11
2.3.3 Procédé à la soude.....	13
2.4 Procédés «Organosolv».....	14
2.4.1 Procédé «Alcell».....	17
2.4.2 Procédé «Organocell».....	18
2.4.3 Aspect environnemental des procédés «Organosolv».....	19
2.5 Propriétés physiques et chimiques des alcools.....	21
2.6 Le bouleau blanc, bouleau à papier.....	25
2.6.1 Région sylvicole.....	25

2.6.2	Disponibilité du bouleau.....	26
2.7	Caractéristiques physiques des bois.....	27
2.8	Ultrastructure et composition chimique du bois.....	29
2.8.1	Cellulose.....	33
2.8.1.1	Propriétés physico-chimiques de la cellulose.....	34
2.8.1.2	Réactivité de la cellulose.....	36
2.8.2	Hémicelluloses.....	41
2.8.2.1	Structure des hémicelluloses.....	42
2.8.2.2	Réactivité des hémicelluloses des feuillus.....	44
2.8.3	Lignine.....	45
2.8.3.1	Biosynthèse de la lignine.....	45
2.8.3.2	Coupures solvolytiques des liaisons de la lignine.....	50
2.8.3.3	Réactions de condensation de la lignine.....	55
2.8.4	Matières extractibles.....	55

### CHAPITRE III

MÉTHODOLOGIE.....	59
3.1 La mise en pâte.....	59
3.1.1 Préparation des copeaux.....	60
3.1.2 Préparation de la liqueur de cuisson.....	61
3.1.3 La cuisson des copeaux.....	63
3.2 Analyse de la pâte.....	66
3.3 Analyse de la liqueur résiduaire.....	70
3.4 Erreur expérimentale.....	72

### CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	73
4.1      Analyse chimique du bois.....	73

4.2	pH initial de la liqueur de cuisson.....	74
4.3	Caractéristiques de la liqueur résiduaire.....	75
4.3.1	pH de la liqueur résiduaire.....	76
4.3.2	Taux de consommation de la soude.....	78
4.4	Rendements et teneur de la pâte en hydrate de carbone.....	83
4.5	Analyse de la pâte.....	89
4.5.1	Les matières extractibles.....	89
4.5.2	Les groupements carboxyles.....	91
4.5.3	Teneur de la pâte en lignine.....	94
4.5.4	Cellulose résistante à la solution de NaOH 18%.....	98
4.6	Variation de la pression et la température.....	99
CONCLUSION.....		103
RÉFÉRENCES .....		105



## LISTE DES TABLEAUX

### Tableau

2.1	Classification des différentes pâtes fabriquées industriellement suivant leur rendement.....	9
2.2	Produits rejetés dans l'air par les procédés kraft et «Organosolv».....	20
2.3	Produits déversés dans les eaux par les procédés kraft et «Organosolv».....	21
2.4	Oxydation des alcools.....	23
2.5	Caractéristiques physiques des cellules du bouleau.....	28
2.6	Composition chimique élémentaire du bois.....	33
2.7	Unités non-glucosidiques des hémicelluloses du bouleau.....	42
2.8	Modes de couplage des radicaux phénoxyles des alcools p-hydroxycinnamyl.....	47
3.1	Conditions expérimentales.....	62
3.2	Les différentes méthodes d'analyse de la pâte.....	70
4.1	Résultats expérimentaux de la composition chimique du bouleau blanc.....	74
4.2	pH initial de la liqueur de cuisson.....	75

## LISTE DES FIGURES

### Figure

2.1	Illustration des contacts lignine-polyoses.....	6
2.2	Types de liaisons lignine-polysaccharides.....	7
2.3	Réaction de formation des mercaptans.....	11
2.4	Réaction de sulfonation.....	12
2.5	Effets inductifs.....	23
2.6	Distribution des essences au Québec.....	26
2.7	Les principales cellules des bois feuillus et leurs dimensions relatives.....	29
2.8	Structure simplifiée de la paroi cellulaire.....	31
2.9	Les constituants du bois.....	32
2.10	Structure moléculaire de la cellobiose.....	34
2.11	Coupe dans l'axe c d'un agencement de molécules parallèles de cellulose I et II.....	36
2.12	Hydrolyse alcaline de la cellulose.....	37
2.13	Mécanisme de l'hydrolyse acide des liaisons glycosidiques des polysaccharides.....	38
2.14	La réaction de peeling.....	39
2.15	La réaction d'arrêt (stopping).....	40
2.16	Formule des sucres qui composent les polyoses.....	43

2.17	Structure du 4-O-Méthylglucuronoxylane.....	43
2.18	Déshydrogénation enzymatique de l'alcool coniférylique résultant des radicaux phénoxyles.....	46
2.19	Modèle de structures possibles des complexes lignine-polysaccharide.....	48
2.20	Motifs de base de la lignine.....	49
2.21	Les groupements chromophores de la lignine.....	50
2.22	Les principaux sites réactifs dans les unités phénylpropanes.....	51
2.23	Formation de la méthide quinone par clivage de la liaison $\alpha$ -aryl éther dans les unités phénoliques.....	52
2.24	Coupure de la liaison $\beta$ -aryl éther des unités non phénoliques.....	53
2.25	Mécanisme de la coupure de la liaison $\beta$ -aryl éther.....	53
2.26	Coupure des liaisons $\beta$ -aryl éther phénoliques.....	54
2.27	Coupure solvolytique des liaisons C-C libérant le formaldéhyde.....	55
2.28	Dégradation de la lignine par l'éthanol en milieu acide.....	56
2.29	Exemples de réactions de condensation de la lignine.....	57
3.1	Schéma du système de cuisson.....	64
3.2	Schéma général d'un procédé de solvolysé.....	65
4.1	pH de la liqueur usée.....	77
4.2	Exemple de courbe de titration acide-base.....	79
4.3	Alcali résiduel.....	80
4.4	Taux de consommation de la soude.....	82

4.5 Rendement apparent.....	84
4.6 Rendement corrigé.....	88
4.7 Teneur de la pâte en matières extractibles.....	90
4.8 Teneur de la pâte en groupements carboxyles.....	92
4.9 Teneur de la pâte en lignine de Klason.....	95
4.10 Taux de délignification.....	97
4.11 Cellulose résistante à la solution de NaOH 18%.....	100
4.12 Variation de la pression en fonction de la température.....	102

## NOMENCLATURE

ACPP	Association Canadienne des Pâtes et Papiers
ACS	American Chemical Society
ACPPP	Association Canadienne des Producteurs des Pâtes et Papiers
AMS	Anthraquinone-2-monosulfonate de sodium
AQ	Anthraquinone
ISWPC	International Symposium of Wood and Pulping Chemistry
LCC	Lignin-Carbohydrate Complex
PFI	Pile de raffinage de laboratoire
TAPPI	Technical Association of Pulp and Paper Industry
+ I	Effet inductif

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

Les procédés classiques de délignification des végétaux représentent une source de pollution considérable pour l'environnement. Dans le souci de préserver un environnement sain et une utilisation judicieuse des ressources forestières, la recherche scientifique doit s'orienter vers de nouveaux procédés de mise en pâte moins polluants. Les bois résineux sont actuellement les plus utilisés dans l'industrie des pâtes et papiers, pour la qualité de leurs fibres. La consommation des résineux a augmenté considérablement au cours des dernières années entraînant un déséquilibre au niveau de la flore. De plus, l'éloignement des sites d'approvisionnement crée une pénurie de résineux. Depuis quelques années, les bois feuillus ont fait leur apparition dans l'industrie des pâtes et papiers; le bouleau représente l'essence feuillue la plus disponible au Québec et jusqu'à présent sous-exploitée.

Ces dernières années, une attention particulière a été accordée aux procédés «Organosolv» comme une alternative aux procédés conventionnels. Les alcools à faible point d'ébullition ont un intérêt particulier grâce à la capacité de régénération qu'ils offrent. La mise en pâte par solvolysé connaît un développement avec les procédés comme «Alcell» et «Organocell» employant respectivement l'éthanol et le méthanol comme agent de délignification. Les résultats obtenus (Harrison, 1991; Schroeter, 1991) sont satisfaisants et comparables à ceux des procédés chimiques conventionnels, c'est-à-dire le kraft et le procédé au bisulfite; ces deux procédés

utilisant le soufre dans la préparation de leur liqueur de cuisson. Les produits sulfonés résultant de ces types de cuisson sont responsables des odeurs nauséabondes dans le cas du procédé kraft et de la pollution des eaux dans le cas du procédé au bisulfite. Cependant les pâtes produites sont de bonnes qualités. Un papier à base de pâte chimique dit «sans bois» possède de meilleures propriétés physiques qu'un papier issu de pâte mécanique. Il offre une meilleure résistance car ses fibres sont plus longues et plus souples.

En vue de juguler les pollutions engendrées par les lessives résiduelles, d'autres procédés de fabrication de pâtes, utilisant des solvants organiques ont été alors développés. Ces procédés de mise en pâte sans soufre ont atteint l'échelle industrielle. Deux grands procédés, «Organocell» et «Alcell» emploient des alcools (méthanol, éthanol) à faible point d'ébullition; ce qui facilite la récupération des solvant par distillation de la phase vapeur. Non seulement les pâtes produites à partir des solvants organiques préservent l'environnement des pollutions, mais elles offrent de nombreux avantages dont l'aptitude au blanchiment et la facilité de séparation des composés (lignine, hydrates de carbone). Notre étude concerne particulièrement la sélectivité du procédé de délignification par l'éthanol. Les cuissons ont été effectuées dans trois milieux différents et dans chaque cas, le pourcentage de délignification a été déterminé afin de connaître le procédé offrant une meilleure délignification du bouleau avec un rendement acceptable. Les propriétés des pâtes «Organosolv» sont en général améliorées dans les conditions alcalines; d'où l'utilisation de la soude caustique comme catalyseur.

## CHAPITRE II

### REVUE DE LA LITTÉRATURE

#### 2.1 Historique de la mise en pâte

Le mot «papier» vient du terme égyptien «papyrus», plante de la famille des cypéracées, dite *Papyrus antiquorum*. Le papyrus fut le premier matériel employé pour l'écriture en Egypte. Bien qu'étant à l'origine de la fabrication du papier, le papyrus ne peut être considéré comme un papier au sens moderne c'est-à-dire, une feuille fabriquée à partir de fibres de pâtes séparées. Jusqu'au X<sup>e</sup> siècle, ce papier-papyrus, avec les parchemins et le vélin provenant de peaux de mouton et de veau, constituèrent les outils de communication les plus pratiques de l'époque. Si le papier supplanta ses concurrents, c'est qu'il pouvait se plier plus facilement que le bambou des tablettes et le parchemin des codex. De plus, le papier-papyrus coûtait moins cher (Simard, 1988). Des siècles plus tard, l'art de la fabrication du papier s'étend à travers le monde.

Le procédé à la soude est le plus ancien des procédés chimiques. Il a été créé en 1850. Très tôt, il fut inclus dans les statistiques des industries, même si la production de pâtes était faible.

Le procédé au sulfite de calcium est dû à l'américain Tilgham (1867). Il a été redécouvert et amélioré en 1874 par Ekmann en Suède, Mitscherlich en Allemagne, perfectionné encore par Ritter et Keller en Autriche en 1878.



Le procédé kraft ou procédé au sulfate dérive du procédé à la soude. Il a été découvert par un chimiste allemand Dahl en 1884 à Dantzig en Allemagne. Le terme «kraft» signifie «force» en Allemand et en Suédois. C'est le dernier des procédés purement chimiques. Environ 100 ans plus tard, il domina la production de pâtes aux États Unis d'Amérique avec 70% de la production totale.

Un procédé intermédiaire ou mi-chimique (mécanique et chimique) basé sur l'utilisation de sulfite neutre est développé en 1925 et, est connu sous le nom de procédé semi-chimique au sulfite neutre (NSSC).

Pour des raisons environnementales, les procédés n'utilisant pas de produits soufrés sont recherchés. Ainsi les procédés «Organosolv» ont fait un léger progrès dans le domaine de la mise en pâte chimique (Casey, 1980; Hergert et Pye, 1992).

Les procédés classiques de délignification des végétaux, kraft et sulfite, permettent d'obtenir des pâtes de très bonne qualité avec des rendements acceptables, mais entraînent une pollution difficile à traiter, surtout en ce qui concerne les effluents gazeux (kraft). La régénération des liqueurs noires constitue une excellente méthode de récupération des produits chimiques mais nécessite des installations lourdes avec des coûts d'investissement élevés. C'est ainsi qu'au cours des dernières années, de nombreux travaux ont été orientés vers la mise au point de nouvelles techniques considérées comme peu polluantes (Ivanow et Robert, 1989). Ce sont essentiellement des procédés sans soufre, et, parmi ceux qui ont dépassé le stade du laboratoire, il faut retenir:

- a) l'utilisation d'additifs tels que l'anthraquinone (Poppius et Brunow, 1991)
- b) l'hydrolyse flash (Kollman, Kuenzi et Stamm, 1975)

c) l'utilisation de solvants organiques ou procédés «Organosolv» (Brodersen et al., 1995; Diebold, Cowan et Walsh, 1978).

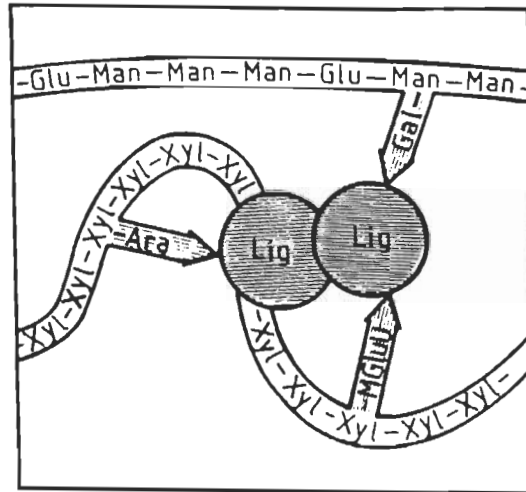
L'intérêt porté aux procédés de délignification qui permettent une utilisation de deux des trois composants principaux présents dans la matière première végétale, l'hémicellulose et la cellulose.

Un procédé permettant de satisfaire à cette demande est la délignification avec l'usage de solvants. Par addition de catalyseurs, la délignification peut être améliorée considérablement, la dégradation hydrolytique des hydrates de carbone, qui se produit avec ce type de délignification peut être légèrement diminuée. Les pâtes de celluloses obtenues avec ce procédé sont comparables par leurs propriétés de résistance à des pâtes de cellulose au bisulfite (Baumeister et Edel, 1980).

## **2.2 Généralités**

Le processus de la mise en pâte a pour but de libérer les fibres à l'état individuel tout en les dégradant le moins possible; ces fibres initialement liées par une substance appelée la lignine. La figure 2.1 est une représentation schématique des contacts lignine-polyoses. La délignification est l'objectif principal de la mise en pâte chimique; les fibres sont séparées avec un minimum de dégradation. La lignine est un liant localisé en grande partie dans la lamelle mitoyenne et qui influe beaucoup sur les propriétés papetières. Elle est liée aux autres constituants végétaux par des liaisons chimiques de type acétal ou ester.

Les types de liaisons lignine-polysaccharides fréquemment suggérées sont présentés dans la figure 2.2. Pour extraire la lignine, il faut donc rompre ces liaisons et dissoudre la lignine.



**Figure 2.1** Illustration des contacts lignine-polyoses. (Source : Fendel et Wegener, 1984.)

Man = Mannose

Gal = Galactose

Glu = Glucose

Lig = Lignine

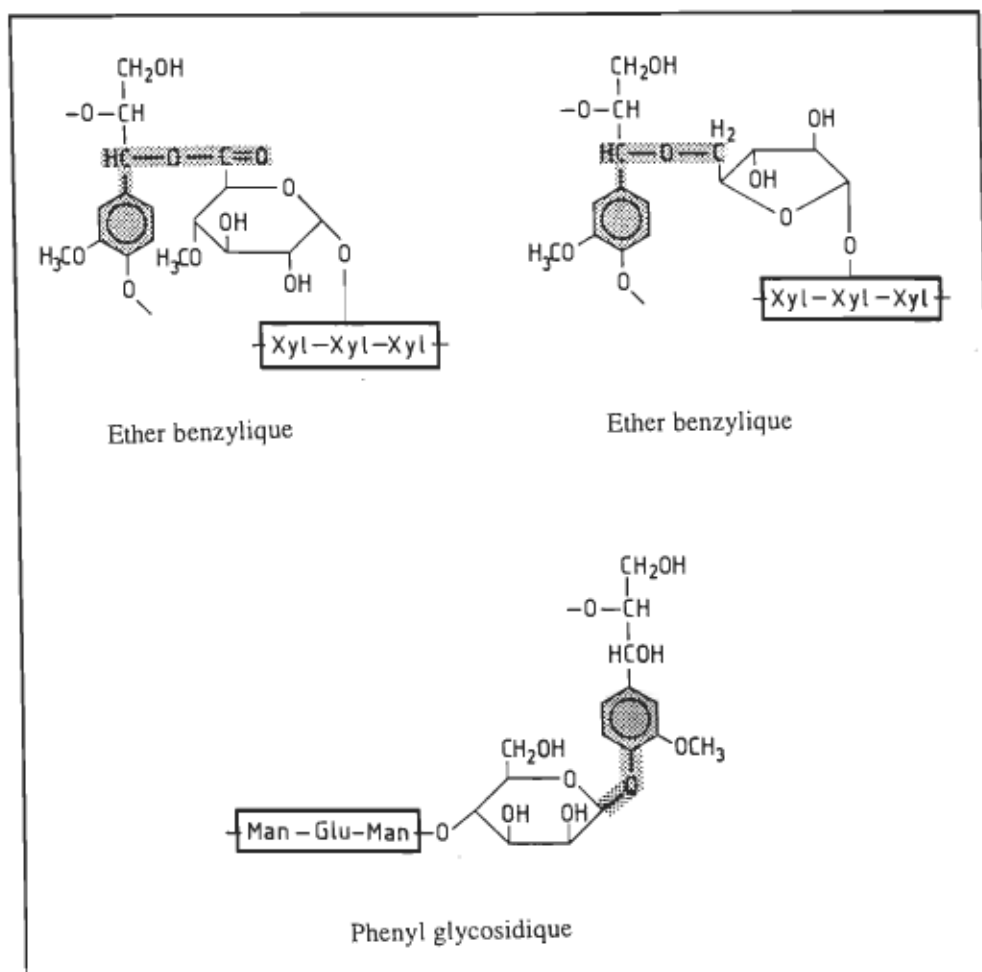
Xyl = Xylose

Ara = Arabinose

Mglu = Acide 4-O-Méthylglucuronique

La dissociation des fibres peut être obtenue:

- a) par des moyens mécaniques
- b) sous l'action de réactifs chimiques
- c) en associant les deux techniques précédentes.



**Figure 2.2** Types de liaisons lignine-polysaccharides. (Source : Fendel et Wegener, 1984.)

Selon la méthode utilisée, on parlera de pâtes mécaniques, de pâtes chimiques, de pâtes mi-chimiques ou de pâtes mécano-chimiques. La pâte mécanique est obtenue en râpant le bois sur des meules en rotation ou par un raffineur. Un léger traitement chimique à la soude et au sulfite permet également de produire des pâtes chimiothermomécaniques (CTMP) considérées comme des pâtes mécaniques à haut

rendement. Un traitement chimique (cuisson) supprimant presque totalement l'énergie mécanique conduit à une pâte chimique. Un traitement chimique faible exige en contrepartie une énergie mécanique pour désolidariser totalement les fibres. Selon l'importance de l'action chimique vis à vis de l'action mécanique, le procédé engendre des pâtes mi-chimiques ou des pâtes mécano-chimiques (Vallette et De Choudens, 1989). Généralement, les procédés chimiques conduisent à des pâtes ayant de faibles rendements. Les différents procédés peuvent être classés selon leur rendement (tableau 2.1).

### **2.3 Procédés chimiques conventionnels**

Dans le procédé chimique, la cuisson du bois s'effectue avec les produits chimiques appropriés dans une solution aqueuse, à pression et température élevées. Lors de la mise en pâte, les copeaux de bois sont soumis, dans des autoclaves, à l'action de réactifs chimiques qui solubilisent la lignine. La mise en pâte chimique vise la dégradation et la dissolution de la lignine tout en préservant la cellulose et les hémicelluloses. En pratique, les méthodes fonctionnent normalement dans le cas de l'extraction de la lignine mais elles détruisent une quantité de la cellulose et des hémicelluloses. D'où un rendement relativement bas par rapport au procédé mécanique, généralement compris entre 40 et 50%.

Le procédé kraft et le procédé au sulfite fournissent la plus grande part des productions mondiales de pâtes. Ils prirent un grand développement dans les pays du nord de l'Europe et de l'Amérique, dotés de vastes forêts de résineux.

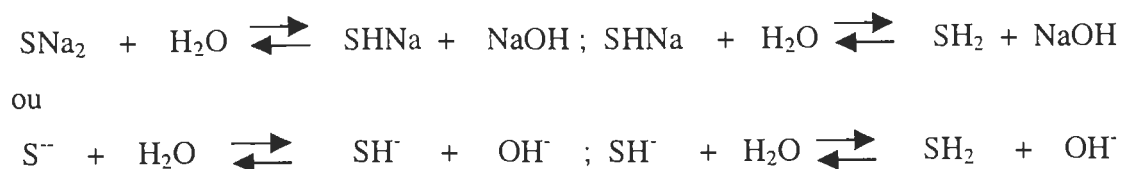
Divers types de pâtes sont obtenues selon la nature du réactif chimique utilisé pour la délignification. Dans le tableau 2.1, les différentes pâtes sont classées selon leur rendement.

**Tableau 2.1**  
Classification des différentes pâtes fabriquées industriellement  
suivant leur rendement (Source : Smook, 1992.)

	Procédé	Rendement
Mécanique	Meule	90-95%
	Raffineur	90-95%
	Thermomécanique	90%
Chimicomécanique	Semi-chimico-mécanique	85-90%
	Soude froide	85-90%
	Chimico-thermomécanique	85-90%
Mi-chimique	NSSC	65-80%
	Sulfite à haut rendement	55-75%
	Kraft à haut rendement	50-70%
Chimique	Kraft	40-50%
	Sulfite	45-55%
	Soude	45-55%

### 2.3.1 Procédé kraft

Le procédé kraft emploie une solution d'hydroxyde de sodium (  $\text{NaOH}$  ) et du sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Le sulfure de sodium est fortement hydrolysé, libérant la soude selon la réaction suivante:



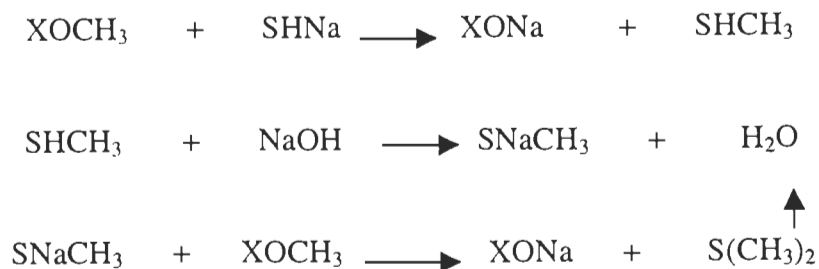
L'attaque alcaline provoque la rupture de la molécule de la lignine en petits fragments. Ces fragments sont des sels de sodium solubles dans la liqueur de cuisson.

La pâte commerciale kraft à base de résineux constitue la catégorie de pâte chimique la plus importante au Québec. La demande de ce produit a crû rapidement au cours des années 60, mais le taux d'augmentation a diminué depuis en raison d'une forte concurrence de pâte à base d'essences feuillues à croissance rapide des pays sous-tropicaux et tropicaux.

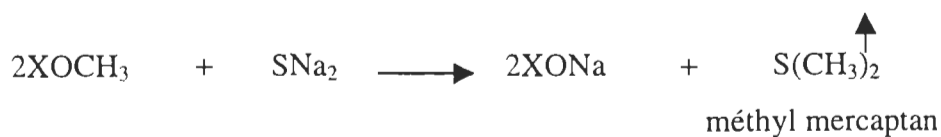
Au procédé kraft, sont associés les odeurs nauséabondes et principalement les composés soufrés appelés les mercaptans. Théoriquement, il se forme des thiolignines solubles, par action du sulfure sur les groupements carbonyle, tandis que des sulfures organiques volatils (mercaptans), nauséabondes se dégagent (Chêne et Drisch, 1967).

La quantité de mercaptan est plus élevée pour les végétaux riches en méthoxyle. Ces mercaptans résultent de la réaction des groupements méthoxyles de la lignine avec le SHNa, formé par hydrolyse du sulfure de sodium ( $\text{XOCH}_3$ ), (figure 2.3).

La présence de sulfure accélère la délignification; par conséquent, les copeaux de bois sont moins exposés à l'action de la soude. Il en résulte une pâte moins dégradée et beaucoup plus résistante. Non seulement le procédé est applicable à la majorité des essences, mais il permet aussi le recyclage des produits chimiques utilisés.



Équation bilan:



**Figure 2.3** Réaction de formation des mercaptans. (Source : Chêne, 1963.)

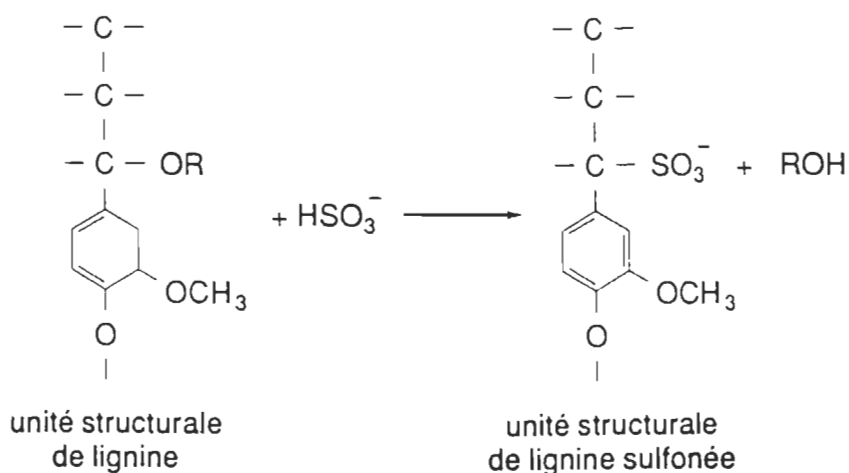
Les réactifs chimiques soufrés conduisent à des pâtes possédant d'excellentes propriétés tant mécaniques qu'optiques. Cependant les produits soufrés représentent l'une des sources de pollution contre laquelle l'industrie des pâtes et papiers lutte actuellement. Le sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) présent dans les effluents aqueux contribue à l'intoxication des poissons (Worster, 1974).

### 2.3.2 Procédé au sulfite

Un mélange d'acide sulfureux ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) et d'ion  $\text{HSO}_3^-$  est utilisé pour attaquer et désolidariser la lignine. La lignine est alors libérée sous forme de sels d'acide lignosulfonique. La base chimique, le bisulfite peut être le calcium, le magnésium, le sodium ou l'ammoniaque ionique. La sulfonation assez poussée suivie du clivage



hydrolytique sont les deux réactions essentielles pour assurer la délignification du bois (figure 2.4).



**Figure 2.4** Réaction de sulfonation. (Source : Lapointe, 1989.)

Le sel de bisulfite agit comme un tampon en préservant une chute brutale du pH et diminue la dégradation de la cellulose par hydrolyse acide. Cependant, la dégradation de la cellulose au cours de la cuisson du bois au bisulfite est inévitable. L'élévation de la température de cuisson accélère la dissolution des hémicelluloses, ce qui occasionne une perte de rendement en matière fibreuse et modifie grandement les caractéristiques de la pâte obtenue.

Les liqueurs résiduelles contiennent des sels d'acide lignosulfoniques utilisables dans des agents mouillants, dans des insecticides, la préparation de la vanilline par hydrolyse alcaline sous pression etc. Les liqueurs bisulfitiques servent également d'épandage sur les routes pour immobiliser les poussières, de liant pour les moules de fonderie et divers autres produits qui peuvent être extraits des sucres fermentescibles.

Le procédé permet d'obtenir des pâtes peu colorées et résistantes, mais ne s'applique pas aux bois à forte teneur en résines (Lapointe, 1989). Les pâtes sont faciles à blanchir mais elles sont sujettes à une coloration rouge due à l'oxydation de la liqueur résiduaire présente dans la pâte et catalysée par des métaux. Néanmoins, les caractéristiques papetières sont bonnes. Le procédé est actuellement en régression car le processus de fabrication de la pâte ne comprend pas d'étape de régénération des produits chimiques utilisés. Il devient donc difficile de traiter ces liqueurs résiduaires par les procédés conventionnels.

### **2.3.3 Procédé à la soude**

La cuisson des copeaux s'effectue en milieu alcalin (NaOH). L'antraquinone (AQ) et ses dérivés sont souvent utilisés comme additifs pour accroître les rendements. Les temps de cuisson excessivement longs et les températures de cuisson élevées provoquent une diminution importante des rendements. La qualité des pâtes est inférieure à celle du procédé kraft. L'addition d'une petite quantité de l'antraquinone-2-monosulfonate (AMS) de sodium améliore les rendements.

Le procédé Soude-AQ dont le nombre kappa varie entre 30 et 90 offre de meilleurs rendements, même avec 0.25% d'AQ. Le prétraitement des copeaux par l'AQ ne présente aucun avantage. Cependant, l'addition de l'AQ au début de la cuisson accélère la délignification (Fleming et al. , 1978).

Les travaux effectués par Holton en 1977 montrent qu'il est possible de convertir le procédé kraft en un procédé Soude-AQ par addition d'AQ à la liqueur de cuisson du procédé kraft et, en réduisant la quantité de sulfure de sodium. En milieu alcalin, l'AQ et ses dérivés accélèrent la délignification, améliorent la qualité de la pâte et réduisent la consommation des réactifs utilisés. Dans le procédé à la soude, la lignine

est dégradée par le réactif chimique, puis dissoute dans la liqueur de cuisson. À 140°C, les produits de dégradation de la lignine se condensent sur la fibre, formant un composé résistant à l'alcali.

## 2.4 Procédés «Organosolv»

De plus en plus, les industries de mise en pâte chimique sont contraintes de façon rigoureuse, à limiter leurs émissions volatiles de composés soufrés dans l'atmosphère. Au cours des dernières années, les procédés chimiques conventionnels, ont subi des modifications pour satisfaire en partie aux règlements environnementaux en vigueur. Un intérêt particulier est porté sur les méthodes basées sur l'utilisation des solvants organiques, comme liqueur de cuisson. Ce sont les procédés «Organosolv» (Hergert et Pye, 1992). La délignification se fait par solvolysse ou coupure de diverses liaisons par le solvant organique. Ces procédés peuvent être classés en deux groupes:

- a) procédés employant les acides comme catalyseurs
- b) procédés alcalins qui utilisent des agents de délignification tels que NaOH ou  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Les procédés «Organosolv» présentent de nombreux avantages (Aziz et Sarkanen, 1989):

- a) absence d'émissions malodorantes.
- b) à la différence du kraft, qui nécessite des coûts d'investissement élevés pour une capacité de production minimale, les procédés «Organosolv» sont

relativement simples surtout en ce qui concerne la régénération des produits chimiques.

c) la lignine peut être isolée sous forme solide.

Comme les procédés conventionnels, les procédés «Organosolv» présentent aussi des inconvénients (Aziz et Sarkanen, 1989):

a) les pâtes issues des procédés conventionnels sont lavées à l'eau. Dans le cas des procédés «Organosolv», la dilution de la liqueur avec l'eau entraîne une reprecipitation de la lignine dissoute, sur la fibre.

b) la cuisson doit se dérouler dans des conditions extrêmement strictes afin d'éviter des conséquences désastreuses. Aucune fuite n'est tolérée, à cause du feu inhérent et du risque d'explosion.

c) les pâtes issues du mélange de différentes espèces de bois, sont moins homogènes que celles obtenues à l'aide des procédés conventionnels.

L'étude de l'action de l'éthanol aqueux sur le bois par Kleinert et Tayenthal en 1932, a montré une bonne délignification lorsque la liqueur de cuisson est constituée d'un mélange d'eau et d'une faible proportion d'alcools aliphatiques. Les solvants organiques favorisent la délignification (Kleinert et Tayenthal, 1932; Kleinert, 1971).

Kleinert a découvert avec le procédé Eau-Éthanol, qu'une température élevée provoque une augmentation rapide de la concentration d'acide acétique dans les régions riches en hémicelluloses de la paroi cellulaire (P-S<sub>1</sub>, S<sub>3</sub>). Il se produit alors une condensation «in situ» et une reprecipitation des produits solvolytiques de la lignine. L'extraction de la lignine condensée devient alors difficile jusqu'à ce qu'une

quantité importante d'hémicelluloses soit soluble et que la paroi cellulaire devienne accessible, par la création de macropores. Ce type de cuisson se termine par une dégradation rapide de la cellulose (Kleinert, 1972).

La cuisson du bois de peuplier et de l'épicéa à 185°C avec le mélange Éthanol-Eau a permis à Kleinert de conclure que l'éthanol aqueux, à une concentration moyenne, est un puissant agent de délignification pour les bois durs. L'augmentation du rendement est due principalement à la conservation des hydrates de carbone. Cependant, cette conservation dépend énormément du pH de la liqueur de cuisson. L'ajout de petites quantités de HCl entraîne une diminution du rendement alors qu'avec la soude, il y a une légère augmentation du rendement. Aucun groupement éthoxyle stable n'est retenu sur la lignine isolée de la liqueur noire. Un système continu de régénération des produits et des substances du bois solubilisées est techniquement et économiquement faisable. Le procédé Éthanol-Eau produit des pâtes possédant d'excellentes propriétés avec des rendements élevés et réduit ou même élimine la pollution de l'air. Enfin, Kleinert confirme que les solutions aqueuses d'alcool éthylique permettent une meilleure délignification que l'éthanol seul (Kleinert, 1974; Lora et Aziz, 1985).

L'extraction du bois à haute température à l'aide des solvants provoque une délignification hydrolytique et limite l'ouverture des liaisons glycosidiques des hydrates de carbone sans dégradation majeure de la cellulose. D'où l'intérêt porté au procédé (Paszner et Cho, 1989).

La délignification du bois par le mélange Éthanol-Alcali s'opère plus rapidement et surtout plus sélectivement que si les réactifs sont employés séparément (Marton et Granzow, 1982). Le mélange Méthanol-NaOH provoque une dissolution rapide de la lignine et une plus faible solubilisation des hydrates de carbone que le procédé kraft

(Nakano, Takatsuka et Daima, 1976 et 1977). La condensation de la lignine est retardée lorsque la concentration en alcool excède 50% (Baumeister, et Edel, 1980). Selon Paszner et Chang, l'utilisation de sel de métal alcalino-terreux comme catalyseur améliore la sélectivité et la capacité de délignification dans la production de la pâte chimique préparée à partir de résineux et de feuillus (Paszner et Chang, 1983).

Le système de récupération de la liqueur noire du procédé kraft peut servir à récupérer les réactifs chimiques utilisés et l'alcool résiduel (Muurinen et Sohlo, 1989; Boniface, 1992).

#### **2.4.1 Procédé «Alcell»**

La protection de l'environnement a amené le gouvernement à adopter une réglementation rigoureuse sur la quantité des émissions provenant des usines. L'impact de cette réglementation sur les industries de pâtes et papiers a été très important.

Plusieurs années de recherche ont abouti à la mise sur pied, en mars 1989 d'une usine-pilote Repap Entreprises, Inc. à Newcastle, Nouveau Brunswick. Cette usine a servi à évaluer les propriétés des pâtes issues du procédé «Alcell». Après 18 mois d'essai, le procédé «Alcell» a été reconnu comme étant un procédé capable de produire des pâtes chimiques possédant d'excellentes propriétés tant physiques qu'optiques. Ces pâtes sont comparables à celles des procédés conventionnels, le procédé au sulfite et le kraft. De plus, elles sont faciles à blanchir. Le procédé ne produit pas d'émission malodorante et permet la régénération du solvant par distillation (Pye et Lora, 1991).

Les copeaux de bois sont cuits dans la liqueur constituée d'éthanol dénaturé et d'eau 50:50. Le procédé est basé sur l'utilisation d'alcool en absence de tout catalyseur. La lignine et les polysaccharides peuvent être isolés séparément.

Les pâtes produites avec le tremble ont un rendement comparable à celui du kraft. En général, les pâtes sont faciles à blanchir comparativement au kraft. La lignine «Alcell» ne contient pas de cendres, possède un poids moléculaire faible et, est soluble dans les solvants organiques. Ce qui représente un avantage considérable. Le degré de dégradation de la cellulose est élevé pour les pâtes à faible teneur en lignine chez les bois feuillus (Aziz et McDonough, 1988). La mise en pâte de l'eucalyptus par le procédé «Alcell» permet d'obtenir des pâtes ayant un indice kappa de 30 mais, avec une viscosité faible (Lora, 1992).

Les pâtes «Alcell» ont une forte teneur en cellulose et une faible teneur en hémicelluloses comparativement aux pâtes kraft. Ceci est dû aux conditions acides du procédé. De plus, les rendements sont de 2% plus élevés que ceux du kraft (Jamieson, 1991). Le procédé a une capacité de délignification limitée lorsqu'il est appliqué à des bois de feuillus. (Aziz et McDonough, 1988).

#### **2.4.2 Procédé «Organocell»**

Le procédé «Organocell» est le résultat d'environ dix années de recherche initiée par la société allemande MD-Papier GmbH qui était insatisfaite de la qualité des pâtes chimiques produites par les papeteries allemandes (Dahlmann et Schroeter, 1990). Le procédé «Organocell» emploie uniquement le méthanol comme agent de délignification et l'hydroxyde de sodium en présence de faibles quantités d'anthraquinone (Schroeter, 1991). Le méthanol est régénéré par distillation et l'hydroxyde de sodium, selon le procédé utilisé dans les procédés kraft. De ce fait, le

procédé est reconnu comme étant le procédé le moins polluant comparativement aux procédés chimiques conventionnels (Schroeter et Dahlmann, 1991). La liqueur de cuisson est directement traitée dans un évaporateur. Le méthanol extrait de la liqueur noire est ensuite réutilisé dans la préparation de la liqueur de cuisson (Muurinen et Sohlo, 1989).

Le procédé de solvolysé alcaline a été largement étudié au Japon et en Allemagne. La société «Organocell» dont l'usine-pilote est située dans la banlieue de Munich en Allemagne développe une cuisson Méthanol-Eau-Soude avec une technique originale de régénération de la soude par électrolyse. Une autre usine à l'échelle commerciale dont la capacité de production est de 150,000 tonnes par an a été installée à Kelheim en Allemagne (Jende, 1992).

Les pâtes obtenues par le procédé «Organocell» ont des propriétés inférieures à celles des pâtes kraft. De plus, le méthanol présente un faible point d'ébullition et entraîne alors une pression de vapeur élevée dans le lessiveur. Le procédé présente de ce fait, un risque d'explosion très élevé.

#### **2.4.3 Aspect environnemental des procédés «Organosolv»**

L'influence du procédé «Organosolv» sur l'environnement représente le facteur le plus important dans l'avenir du procédé. La principale différence entre le kraft et le procédé «Organosolv» réside au niveau des réactifs chimiques utilisés pour la mise en pâte. Les composés soufrés employés dans le procédé kraft représentent l'une des causes de la pollution de l'environnement. La pollution de l'air associée au kraft est due essentiellement aux composés volatils tels que le sulfure d'hydrogène, le méthyl mercaptan. Le sulfure de sodium des effluents aqueux sont très toxiques pour les poissons (Worster, 1974).



Malgré la réduction considérable des composés soufrés émis par le procédé kraft, durant ces dernières années, les odeurs nauséabondes demeurent perceptibles. En vue d'enrayer ces odeurs, les procédés «Organosolv» qui n'utilisent pas de composés soufrés ont fait leur apparition. L'emploi de solvants organiques dans ces procédés représente un avantage considérable car ces solvants sont généralement régénérés par distillation. Certains solvants tels que le crésol et le phénol sont toxiques et le coût de récupération de ces solvants est extrêmement élevé. Ils sont alors déversés dans les eaux (Laxen, 1987). La pollution de l'air par les procédés «Organosolv» est relativement faible par rapport à celle du kraft (tableau 2.2).

**Tableau 2.2**

Produits rejetés dans l'air par les procédés kraft et «Organosolv»

(Source: Laxen, 1987.)

Composé		Kraft	Organosolv
Dioxyde de soufre	kg/tp	2.2	-
Solvant (alcool, phénol, etc.)	kg/tp	-	0.1-5
Cendres	kg/tp	4-10	-

tp = tonne de production

Les produits de dégradation du bois représentent la principale source de pollution des procédés «Organosolv» (tableau 2.3). Les procédés «Organosolv» sont relativement moins polluants que le procédé kraft car ils présentent l'avantage de

recupérer une grande partie des solvants utilisés. De plus, les produits issus de la dégradation du bois sont moins toxiques que les composés soufrés.

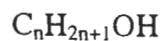
**Tableau 2.3**  
Produits déversés dans les eaux par les procédés kraft  
et «Organosolv» (Source: Laxen,1987.)

Composé		Kraft	Organosolv
Soufre	kg/tp	7-10	-
Sodium	kg/tp	22-30	25-35
Solvant (alcool, phénol, etc.)	kg/tp	-	20-30
Lignine	kg/tp	55-105	50-265
Hydrates de carbone	kg/tp	15-25	15-150
Extractibles	kg/tp	5-10	0-5

tp = tonne de production

## 2.5 Propriétés physiques et chimiques des alcools

Les alcools sont caractérisés par la présence de groupement hydroxyle «OH» lié à un atome de carbone saturé. La formule générale des alcools est:



Les alcools se subdivisent en 3 groupes:

- les alcools primaires (R-CH<sub>2</sub>-OH)
- les alcools secondaires ( R-CHOH-R' )
- les alcools tertiaires ( R- $\underset{\text{R}''}{\underset{|}{\text{C}}}$ OH-R' )

La synthèse industrielle se fait par hydratation d'alcènes de même squelette carboné:

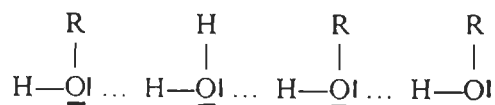


L'oxydation ménagée des alcools avec des oxydants tels que:

- le dichromate de potassium acidifié;
- le permanganate de potassium acidifié;
- le trioxyde de chrome;
- le dioxygène de l'air en présence de catalyseurs

permet de différencier les 3 classes d'alcools (tableau 2.4).

De nombreux alcools sont liquides, solubles dans l'eau avec laquelle ils s'associent par des liaisons hydrogène:

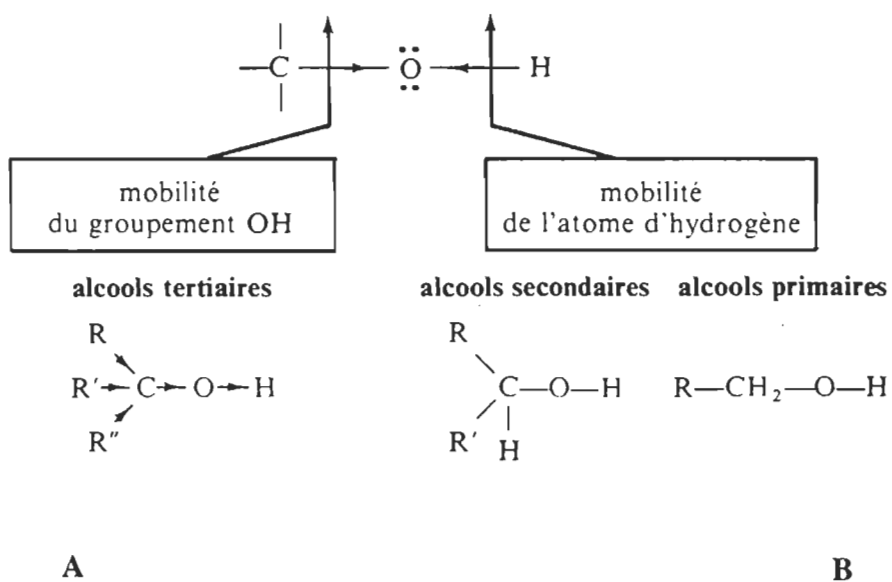


Ces ponts hydrogène permettent d'expliquer les températures d'ébullition plus élevées des alcools. Le groupement OH présente par ailleurs un spectre infrarouge caractéristique. L'électronégativité des atomes (C:2.5 O:3.5 H:2.1) constitutifs du groupement fonctionnel fait apparaître deux possibilités de rupture hétérolytique (figure 2.5).

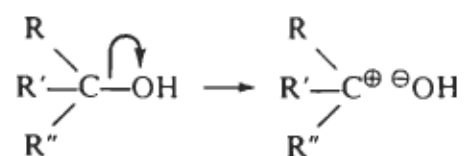
**Tableau 2.4**

Oxydation des alcools (Source : Vollhardt et Shore, 1995.)

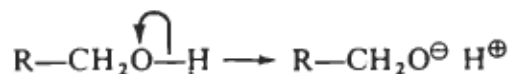
$\text{RCH}_2\text{OH}$ Alcool primaire	ox →	$\text{RCHO}$ Aldéhyde	ox →	$\text{RCOOH}$ Acide carboxylique
$\text{RCHOHR}'$ Alcool secondaire	ox →	$\text{RCOR}'$ Cétone		
$\text{RCOHR}'\text{R}''$ Alcool tertiaire				

**Figure 2.5** Effets inductifs. (Source : Loppinet, 1990.)

A - Les effets inductifs +I des trois restes carbonés renforcent la liaison unissant O à H. De plus, les carbocations tertiaires sont très stables; ce qui explique la polarisation:

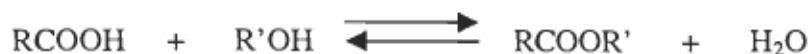


B - Les effets inductifs +I sont beaucoup moins puissants surtout pour les alcools primaires (un seul reste carboné). Les carbocations secondaires sont très peu stables, ce qui explique la polarisation:



Quelle que soit la classe de l'alcool, on observera ces deux types de rupture avec les scissions préférentielles (Loppinet, 1990).

Les esters sont préparés par addition d'un acide sur un alcool. La réaction est lente, limitée et réversible (Durupthy et al, 1984) :



Les alcools peuvent causer l'hydrolyse de la cellulose (Bikales, 1971). Les alcools de bas poids moléculaire font gonfler légèrement la cellulose et les hémicelluloses (Casey, 1980). En milieu alcalin, l'alcool solubilise la molécule de la lignine. De plus, il limite la condensation des fragments de la lignine (Marton et Granzow, 1982).

## 2.6      **Bouleau blanc, bouleau à papier**

De son nom latin *Betula papyrifera* Marsh, le bouleau est l'essence feuillue la plus disponible au Québec et jusqu'à présent sous-exploitée. Le bouleau à papier ou l'une de ses variétés, se rencontre presque partout au Canada, de l'Atlantique à l'Alaska (Les principaux arbres du Québec, 1978).

L'arbre de dimensions moyennes, dépasse rarement 80 pieds (24m) de hauteur et 2 pieds (0.6m) de diamètre. En forêt, le fût est long et nu, souvent penché ou tortu, mais à découvert, il est court et garni d'une cime large irrégulière, formée de plusieurs grosses branches ascendantes. Son écorce lustrée, crème à blanc rosâtre, rugueuse, facile à fendre, papyracée, est caractéristique (Hosie, 1961).

La durée de vie du bouleau blanc varie entre 80 et 120 années. Il est principalement utilisé comme bois de charpente, et matériaux de construction (Anonyme, 1992). Le bouleau à papier est un important feuillu du Canada, il est employé dans la fabrication d'articles divers et recherché par les industries du tournage. Il est principalement utilisé comme bois de charpente, contre-plaqué et des matériaux de construction. L'appellation «bouleau à canot» vient du fait que les indiens se servaient de son écorce pour fabriquer des canots.

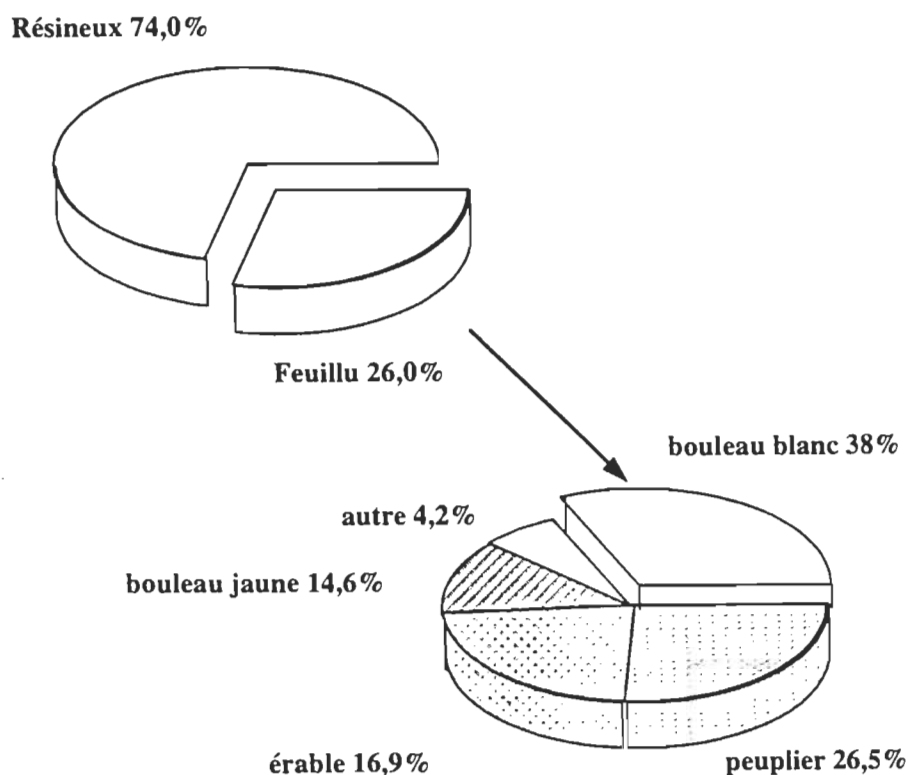
### 2.6.1    **Région sylvicole**

L'aire du bouleau s'étend à presque tout le Canada. Il croît dans des sols fort variés mais pousse mieux en glaise sableuse ou limoneuse bien drainée. Comme il supporte difficilement l'ombre, il se développe bien dans les aires rasées par le feu ou par des coupes à blanc où il forme fréquemment des peuplements purs; lorsque la reforestation est avancée, on le trouve plus que dans les clairières. Le tronc de l'arbre

est couvert d'une mince écorce inflammable et pour cette raison l'arbre succombe facilement au feu; mais il peut se reproduire rapidement par rejets au pied du tronc. Ce qui permet au bouleau d'occuper une place importante dans les forêts canadiennes (Hosie, 1980).

### 2.6.2 Disponibilité du bouleau

Au Québec, le bois feuillu représente 26% du volume marchand brut disponible et le bouleau seul occupe 38% du volume marchand brut des feuillus (figure 2.6).



**Figure 2.6** Distribution des essences au Québec. (Source : Direction des communications du Ministère des forêts du Québec, 1994.)

## 2.7 Caractéristiques physiques des bois

Il est important de préciser dès le départ que le mot «fibre» dans son acception industrielle comprend à la fois les fibres proprement dites et les trachéides. Les fibres sont aussi des cellules longues mais n'ont pas tout à fait les mêmes caractéristiques que les trachéides (Poliquin, 1981).

Le bois feuillu est constitué de trois principaux types de cellules; les parenchymes, les éléments de vaisseaux et les fibres. Les éléments de vaisseaux et les fibres ne se retrouvent que chez les bois feuillus. Ces éléments de vaisseaux augmentent la structure hétérogène du papier. De plus, les petites cellules de parenchymes sont plus volumineuses dans les bois feuillus. Les feuillus ont des fibres courtes (1,0mm) et possèdent des parois relativement épaisses. Par conséquent, elles sont plus rigides que les fibres longues (3,5mm) des résineux. L'épaisseur de la paroi de la fibre est un paramètre important. Les fibres possédant des parois relativement minces (1,5µm chez les résineux), sont flexibles, souples et sont facilement aplaties. Ces fibres sont mieux enchevêtrées dans la feuille et forment les liaisons fibre-fibre plus solides en produisant un papier relativement résistant. Les résineux possèdent un potentiel plus élevé que les feuillus, pour développer des résistances mécaniques supérieures du papier (Koran, 1981). Les caractéristiques physiques des cellules du bouleau sont résumées dans le tableau 2.5.

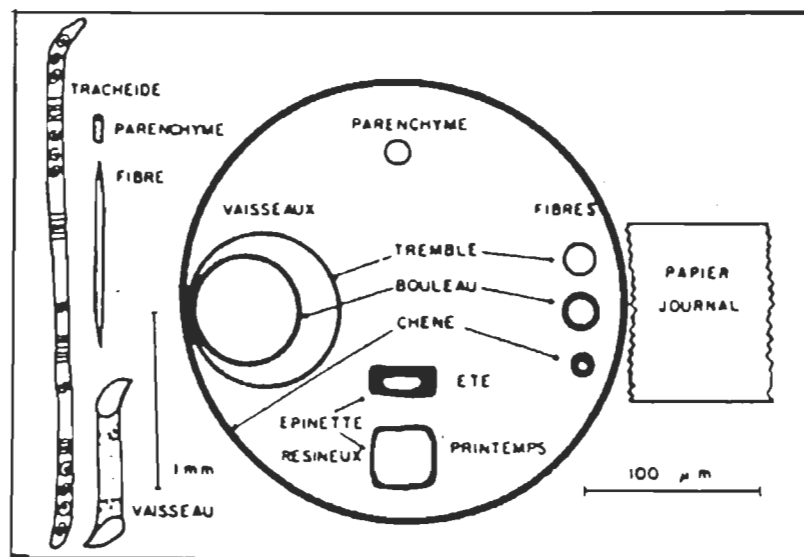
La composition cellulaire du bois feuillu varie d'une essence à l'autre. Le bouleau contient 76% de fibres, 11% de vaisseaux et 13% de parenchymes; par contre, le chêne ne contient que 48% de fibres libriformes, 16 % de vaisseaux et 36% de parenchymes (Koran, 1981). La longueur des fibres joue un rôle important sur la qualité de la pâte. La différence de qualité de la pâte issue des bois feuillus et celle des bois résineux peut s'expliquer aisément par la morphologie des bois (figure 2.7)



En effet, les résineux possèdent des fibres environ trois fois plus longues que celles des feuillus (Koran, 1989 ). Ce qui expliquerait une utilisation abusive des bois résineux pour la mise en pâte chimique.

**Tableau 2.5**  
Caractéristiques physiques des cellules du bouleau  
(Source : Koran, 1981.)

	Unité	Fibre	Vaisseau	Parenchyme
Longueur des fibres ( L )	mm	1.5	1.0	0.12
Diamètre ( D )	μm	20	65	12
L/D		70	15	10
Épaisseur de la paroi	μm	3.8	2.7	1.0
Densité du bois	g/cm <sup>3</sup>	0.53	-	-
Volume de la cellule	%	76	11	13



**Figure 2.7** Les principales cellules des bois feuillus et leurs dimensions relatives.  
(Source : Koran, 1981.)

Les fibres longues assurent un meilleur enchevêtrement de la pâte, elles donnent un papier plus résistant. Mais il est cependant nécessaire d'avoir une certaine répartition en longueur des fibres pour obtenir un papier plus dense et plus résistant. Les interstices entre les fibres diminuent les propriétés mécaniques du papier.

## 2.8 Ultrastructure et composition chimique du bois

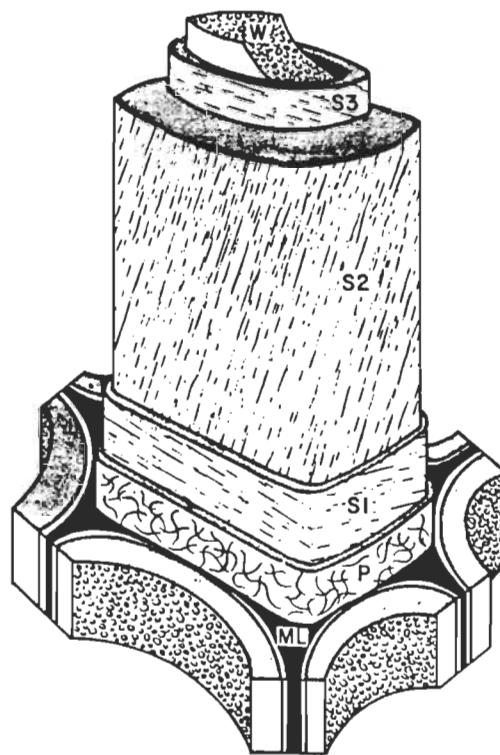
Une fibre vue en coupe présente à l'extérieur de la fibre, la lamelle moyenne encore appelée lamelle mitoyenne (M) dont l'épaisseur varie entre 0.5 et 2µm et qui est composée principalement de lignine (70%) associée à des éléments chimiques

divers (surtout les hémicelluloses, un peu de pectine et très peu de cellulose). Cette lamelle mitoyenne soude les fibres les unes aux autres et leur confère une grande rigidité grâce à la lignine. Elle se ramollit lorsque la température s'élève, ce qui permet une séparation plus facile des fibres. Certains agents chimiques peuvent dissoudre une grande partie de la lamelle.

La fibre proprement dite comprend la paroi primaire, formant une gaine, et la paroi secondaire composée de fibrilles. La paroi primaire P, très mince ( $0.03$  à  $0.1\mu$ ) est souvent confondue avec la lamelle mitoyenne. Les filaments sont peu nombreux et enrobés dans un mélange de lignine (50%), de pectines et d'hémicelluloses.

La paroi secondaire est composée de trois couches essentielles, la paroi externe  $S_1$  ( $0.1$  à  $0.20\mu$ ), la paroi centrale  $S_2$  ( $0.5$  à  $8\mu$ ) et la paroi interne  $S_3$  ( $0.07$  à  $0.10\mu$ ). Les microfibrilles de la paroi  $S_1$  sont enroulées en hélices parallèles, de sens opposés, dont l'inclinaison par rapport à l'axe varie suivant les essences de bois (feuillus  $35$  à  $55^\circ$ ; résineux  $55$  à  $75^\circ$ ). Quant aux microfibrilles de la couche  $S_2$ , elles sont disposées en hélices parallèles, dont l'angle d'inclinaison par rapport à l'axe est faible ( $10$  à  $35^\circ$ ). Plus la fibre est longue et plus l'angle est petit, plus la fibre a une grande résistance. La rigidité de la fibre dépend de l'épaisseur de la paroi. Cette couche  $S_2$  est la plus épaisse et contient une portion importante de la cellulose totale du bois. Dès lors, on comprend son importance dans le gonflement du bois. Chez certaines espèces, une couche W ou lumen est observée. Elle exerce une influence sur la diffusion des liquides à travers la membrane ligneuse. La fibre est donc poreuse et certains liquides et gaz peuvent pénétrer à l'intérieur de la fibre. La couche  $S_3$  aussi appelée paroi tertiaire est voisine de l'humen. ses fibrilles sont assez fortement inclinées par rapport à l'axe ( $70$  à  $90^\circ$ ). Entre ces fibrilles, il existe des espaces partiellement remplis par la lignine et les hémicelluloses (Vallette et De Choudens, 1989; Eero, 1981). La cellulose et les hémicelluloses sont essentiellement concentrés

dans la paroi secondaire et dans la paroi primaire. Alors que la lignine qui assure la cohésion entre les fibres, constitue la plus grande partie de la lamelle mitoyenne. En terme de masse, la majeure partie de la lignine se trouve dans la paroi secondaire  $S_2$  de la fibre (Grace et Malcolm, 1989). Dans les tissus, les fibres sont séparées par la lamelle mitoyenne riche en lignine. La figure 2.8 illustre la structure d'une fibre.



**Figure 2.8** Structure simplifiée de la paroi cellulaire. (Source : Eero, 1981.)

P = Paroi primaire

$S_1$  = Paroi secondaire externe

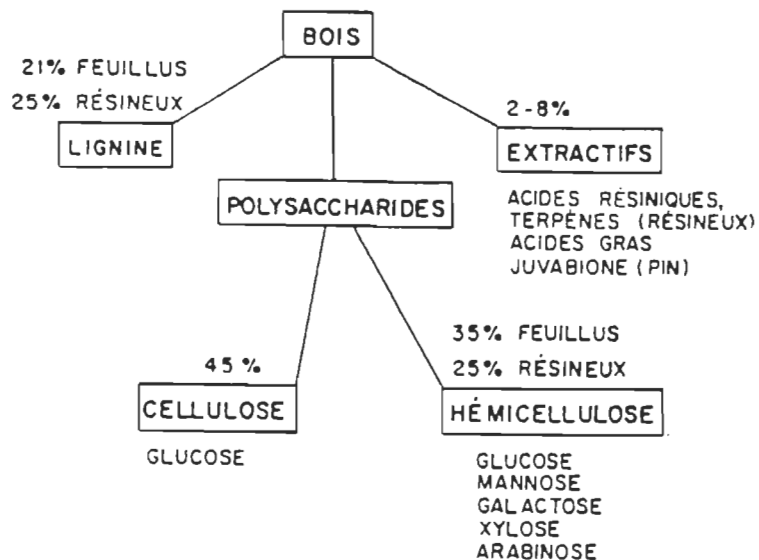
$S_2$  = Paroi secondaire moyenne ou principale

$S_3$  = Paroi secondaire interne ou tertiaire

W = Lumen

ML = Lamelle moyenne

La plupart des constituants organiques (cellulose, hémicelluloses) du bois ne sont pas des entités chimiques comme telles, mais des groupes ou des familles de composés, ce qui les rend difficiles à identifier. Les éléments minéraux, principalement le calcium, le potassium et le magnésium s'observent dans les cendres du bois. Les polysaccharides constituent la fraction du bois qui se subdivise en cellulose et en hémicelluloses. Ce sont des polymères (hydrates de carbone) à poids moléculaire élevé et formés à partir de molécules simples, notamment celle du glucose, du mannose et du xylose. La lignine est le deuxième plus important constituant du bois. La composition chimique de la lignine diffère chez les feuillus et chez les résineux et, varie fortement en fonction des différentes espèces de bois feuillus (figure 2.9).



**Figure 2.9** Les constituants du bois. (Source : Garceau, 1989.)

La composition chimique élémentaire des bois feuillus et de résineux est assez identique (tableau 2.6). Soumis à des conditions et contraintes thermiques, le bois engendre une foule de rejets qui s'ils ne sont ni récupérés ni traités, sont susceptibles d'avoir un impact défavorable sur l'environnement. C'est l'effet global de la dissolution de tous ces constituants du bois qui crée la pollution (Lavallée, 1989).

**Tableau 2.6**

Composition chimique élémentaire du bois

(Source : Poliquin, 1981.)

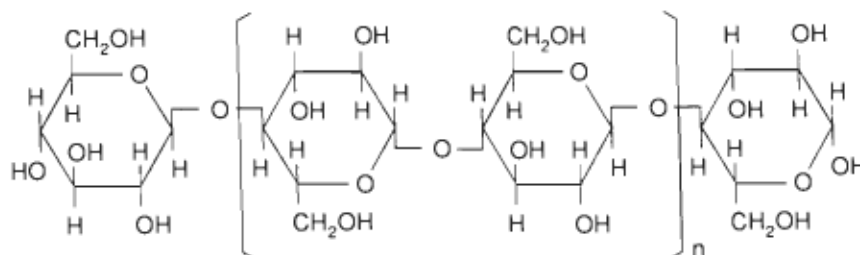
Élément	Pourcentage
Carbone	49 - 50%
Oxygène	44 - 45%
Hydrogène	6%
Azote	0.1 - 1%
Cendres (inorganiques)	0.2%

### 2.8.1 Cellulose

La cellulose est le composant principal qui compte pour environ 45% du poids du bois sec; c'est un polymère composé de molécules de glucose, monosaccharides formés par photosynthèse à partir du bioxyde de carbone atmosphérique.



Les molécules sont reliées entre elles pour former de longues chaînes, dont l'unité de base est la cellobiose (figure 2.10).



**Figure 2.10** Structure moléculaire de la cellobiose. (Source : Lapointe, 1989.)

La formule empirique de la cellulose est  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ;  $n$  étant le degré de polymérisation ou le nombre de monomères de glucose par chaîne de cellulose. Dans la cellulose naturelle,  $n$  se situe en moyenne entre 8,000 et 10,000 (Poliquin, 1981). Les liens qui unissent deux molécules de glucose s'effectuent en éliminant une molécule d'eau et chaque molécule de glucose ajoutée à la chaîne est tournée de  $180^\circ$ . La cellulose est une molécule linéaire, suffisamment cristalline ou paracristalline que l'on rencontre dans les tissus végétaux et animaux.

### 2.8.1.1 Propriétés physico-chimiques de la cellulose

L'unité structurale de la cellulose porte deux groupements OH de type secondaire (OH2 et OH3) et un groupement OH du type polaire (OH6). Les radicaux

volumineux réagissent de préférence avec le OH6, parce que l'encombrement stérique est moins prononcé. Les fonctions OH situées dans les zones amorphes sont facilement accessibles et réagissent rapidement. Par contre, celles des régions cristallines sont difficilement accessibles; elles réagissent peu ou pas du tout.

La cellulose possède un caractère polaire dû à la présence de nombreux groupements OH. Elle n'a donc de l'affinité pour les liquides ou les solutions polaires. Les substances ioniques possèdent un pouvoir pénétrant plus prononcé, en conséquence, des agents de gonflement efficace. Lorsque la distance intermoléculaire cellulosique excède 0.4nm, les liens hydrogènes entre les molécules se brisent. Souvent, l'agent pénétrant forme des liens hydrogène avec les groupements OH de la cellulose annulant ainsi les centres d'attraction intermoléculaires; les molécules cellulosiques se détachent les unes des autres pour s'attacher graduellement à l'agent pénétrant. Les molécules cellulosiques devenues mobiles dans le solvant, perdent toute cohésion et c'est la dissolution complète.

Pour la cellulose, on distingue le gonflement intercristallin qui implique la pénétration de l'agent dans les zones amorphes de la cellulose, et le gonflement intracristallin. Ce dernier est difficile et exige un agent pénétrant ayant des caractéristiques spéciales. Les liquides non polaires tels que les hydrocarbures ne produisent aucun effet sur la cellulose, à cause de l'incompatibilité des deux corps. Certains composés actifs tels que les sels d'ammonium quaternaires, jouissent d'un pouvoir dissolvant.

Des études récentes ont montré que toutes les chaînes moléculaires de la cellulose naturelle encore appelée cellulose I sont orientées dans une même direction et sont parallèles les unes aux autres. Il existerait alors des liens hydrogène à l'intérieur de chaque chaîne cellulosique. Dans la cellulose gonflée ou régénérée appelée cellulose II, les molécules sont suffisamment rapprochées pour établir des liens hydrogène



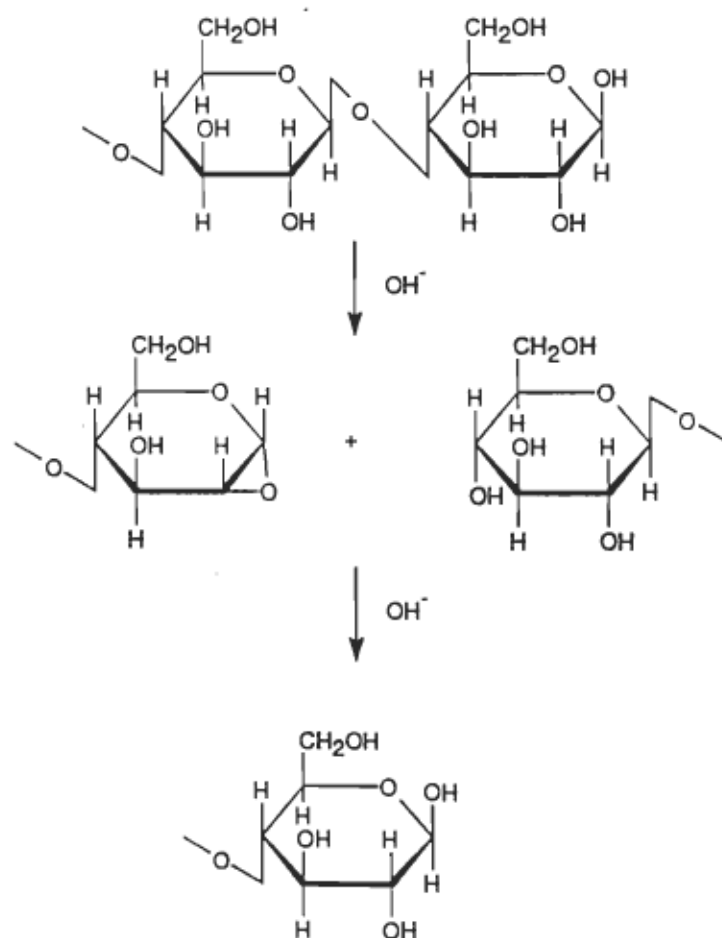
entre les couches. La présence de liens hydrogène confère à la cellulose II une plus grande stabilité que la cellulose I (figure 2.11). La modification de la cellulose I peut être due à l'action de la soude caustique ou d'autres réactifs ayant des effets analogues, sur les microfibrilles.



**Figure 2.11** Coupe dans l'axe c d'un agencement de molécules parallèles de cellulose I et II. (Source : Lapointe, 1989.)

### 2.8.1.2 Réactivité de la cellulose

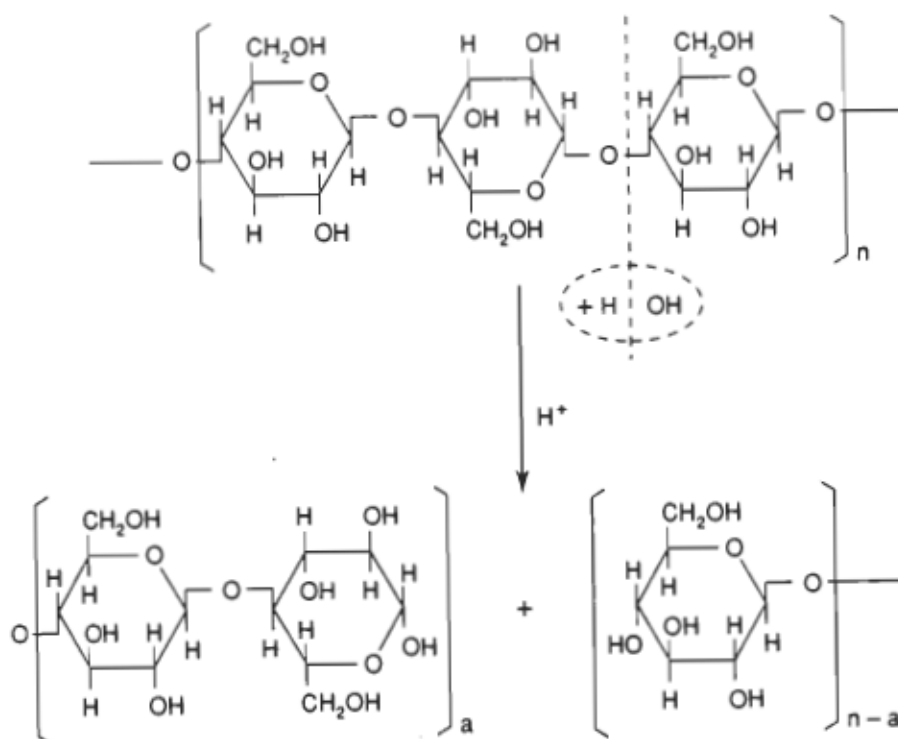
L'hydrolyse alcaline des polysaccharides engendre de nouveaux groupes réducteurs qui entraînent la reprise de la réaction de peeling. Par conséquent, il y a une diminution considérable de la longueur des chaînes cellulosiques (figure 2.12). Aux basses températures, la dégradation de la cellulose commence par le groupement aldéhydique terminal de la molécule conduisant à la formation puis l'ionisation du énediol et l'élimination du groupement  $\beta$ -hydroxyl, alkoxyl ou glycosyl. Le réarrangement en un intermédiaire  $\alpha$ -dicarbonyl et finalement en acide de type benzylique conduit à l'acide saccharinique. La séquence de réaction conduit ainsi à l'hydrolyse du disaccharide non substitué en position 2 avec, formation d'un acide isosaccharinique et d'un monosaccharide (Rydholm, 1965).



**Figure 2.12** Hydrolyse alcaline de la cellulose. (Source : Whistler, 1963.)

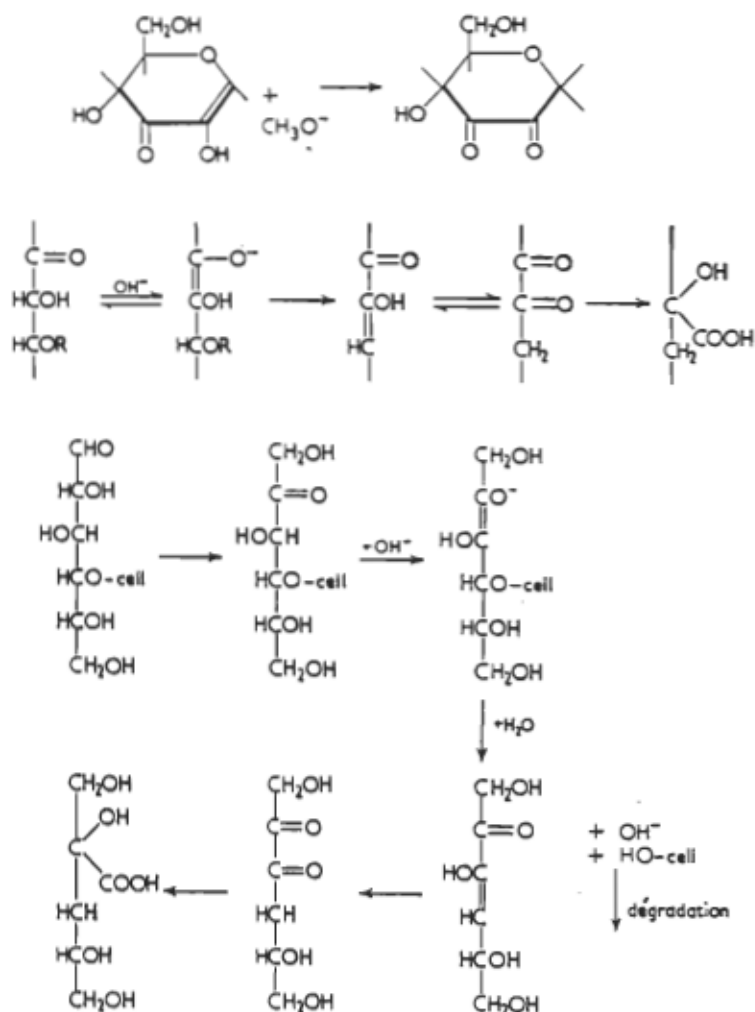
L'hydrolyse acide et l'hydrolyse alcaline entraînent une rupture des liaisons glycosidiques. Seul le mécanisme diffère (figure 2.13). La réaction de peeling consiste en l'élimination successive du motif terminal réducteur des polysaccharides (y compris les disaccharides) liés en position 1→3 et 1→4. Cette réaction a lieu en milieu moyennement alcalin. Elle aboutit à la formation d'acide isosaccharinique

caractéristique de la réaction, la libération d'un nouveau motif terminal réducteur pouvant subir la même dégradation (figure 2.14).



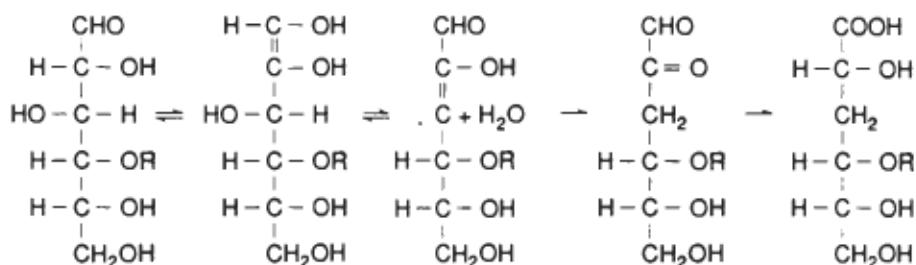
**Figure 2.13** Mécanisme de l'hydrolyse acide des liaisons glycosidiques des polysaccharides. (Source : Lapointe, 1989.)

Théoriquement, la réaction de peeling pourrait se poursuivre jusqu'au dernier monomère. Mais pour la cellulose, elle s'arrête lorsqu'en moyenne 50 à 60 motifs de glucose sont éliminés. Il intervient alors une réaction d'arrêt ou réaction de stopping, avec formation d'acide métrasaccharinique substitué comme produit principal avec peut être aussi de l'acide glucosaccharinique substitué, tous deux stables (Casey, 1980).



**Figure 2.14** La réaction de peeling. (Source : Rydholm, 1965.)

De même pour les polysaccharides, la réaction engendre un acide isosaccharinique, un monomère plus court que l'original et ayant un nouveau groupement terminal en bout de chaîne. La dégradation peut progresser par le même mécanisme à partir du bout terminal de la molécule par la réaction de peeling (figure 2.15), (Rydholm, 1965).



**Figure 2.15** La réaction d'arrêt (stopping). (Source : Lapointe, 1989.)

Pour limiter la réaction de peeling, il faut:

- développer la réaction d'arrêt ou de "stopping" en favorisant la transposition benzylique au détriment de la réaction de  $\beta$ -élimination
- transformer la fonction réductrice des unités monomères terminales des polyhosides soit en alcool par réduction, soit en acide par oxydation.

La dégradation de la cellulose est basée sur trois principaux types de réaction. Il s'agit de la réaction d'oxydation qui survient lorsque la solution alcaline de la cellulose est au contact de l'air. Cette réaction se produit à des températures élevées et aboutit à la scission de la chaîne cellulosique et l'introduction de groupements carboxyles. Les deux autres réactions (la réaction de "peeling" et la réaction de "stopping") sont non-oxydatives (Casey, 1980).

La cellulose est considérée comme un polymère exceptionnel synthétisé par la nature. Mais les concepts théoriques développés pour les polymères synthétiques ne

s'appliquent pas à la cellulose. La cellulose n'a pas de point de fusion. La présence de régions amorphes dans la cellulose permet de parler de la transition vitreuse de la cellulose et son aptitude à passer à un état élastique élevé. Dans les conditions normales, la cellulose demeure dans un état vitreux; la température de transition vitreuse de la cellulose séchée à l'air est d'environ 220°C (Jett, 1977).

Les molécules de cellulose sont de longueur différente. Le degré de polymérisation (D.P) est utilisé pour désigner la longueur des chaînes cellulosiques. La résistance à la traction est proportionnelle à la teneur en molécules longues. En effet, une quantité minimale de molécules courtes favorise un frottement maximal entre les molécules, ce qui se traduit par une résistance optimale à la traction (force). La cellulose du bois a un D.P de 1000 à 1500. Lorsque le D.P devient inférieur à 125, la cellulose devient friable et soluble (Lapointe, 1989).

### **2.8.2 Hémicelluloses**

Les hémicelluloses sont des polymères mixtes d'hexoses, de pentoses et d'acides uroniques. Ces chaînes d'hémicelluloses peuvent être soit linéaires, soit ramifiées. Le degré moyen de polymérisation varie entre 50 et 300. Les hémicelluloses sont chimiquement apparentés à la cellulose en ce sens que tous deux contiennent des hydrates de carbone.

La séparation de la cellulose et des hémicelluloses est faite en fonction de leur solubilité individuelle dans les bases; la cellulose n'est pas soluble dans une solution à 17% de soude (NaOH) tandis que les hémicelluloses le sont. Les hémicelluloses sont également des polymères en chaîne comme la cellulose mais à un degré beaucoup moindre.

Au contraire de la cellulose qui est exclusivement composée de glucose, les hémicelluloses contiennent une grande variété de monosaccharides. Chez les résineux, ces monomères sont en majeure partie du mannose et quelques molécules de xyloses; chez les feuillus, ils sont composés en grande partie de xylose et d'un peu de mannose (Poliquin, 1981). Le tableau 2.7 indique les proportions d'unités non-glucosidiques des hémicelluloses du bouleau.

**Tableau 2.7**

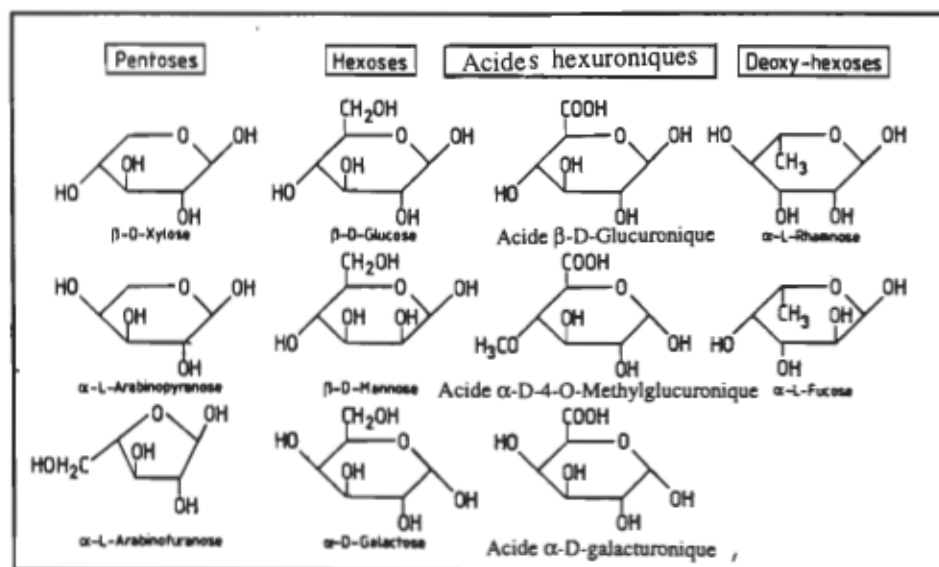
Unités non-glucosidiques des hémicelluloses  
du bouleau (Source : Fengel et Wegener, 1984.)

Composant	Pourcentage
Mannose	2 %
Xylose	23.9 %
Galactose	1.3 %
Arabinose	0.5 %
Acide uronique	5.7 %

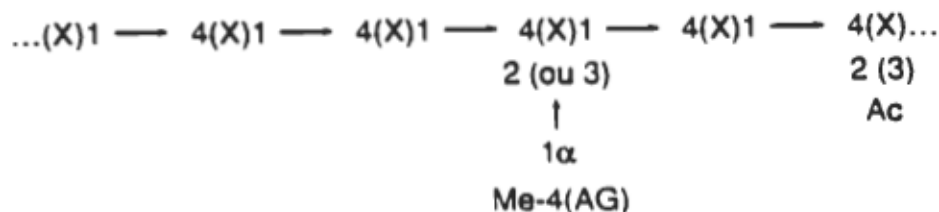
### 2.8.2.1 Structure des hémicelluloses

Les unités anhydro-glucoses des hémicelluloses peuvent être subdivisées en hexoses, pentoses, acides uroniques et désoxy-hexoses (figure 2.16). L'O-acétyl-(4-O-méthylglucurono)-xylane est en proportion importante chez le bouleau blanc suivi du glucomananne en faible proportion. La figure 2.17 représente un modèle de formule chimique proposé pour décrire la structure du 4-O-méthylglucuronoxylane

(acétate). Les feuillus ont 5 à 10% plus d'hémicelluloses que les résineux. Les xylanes des feuillus sont en général des polymères linéaires.



**Figure 2.16** Formule des sucres qui composent les polyoses. (Source : Fendel et Wegener, 1984.)



**Figure 2.17** Structure du 4-O-Méthylglucuronoxylane. (Source : Lapointe, 1989.)

X = Anhydroxylose

Ac= Acide anhydroglucuronique



Les hémicelluloses sont très hydrophiles; les pâtes riches en hémicelluloses se raffinent rapidement et sont susceptibles de donner des papiers de résistances à la traction et à l'éclatement élevées. Mais une trop forte teneur en hémicelluloses présente des effets néfastes causés par une trop forte teneur en liens hydrogène; les papiers produits bien que plus forts, perdent de l'opacité, deviennent durs, cassants et n'ont qu'un pouvoir absorbant réduit (Lapointe, 1989). La nature amorphe des hémicelluloses a pour conséquence une grande réactivité dans ces régions où vont pénétrer les agents de gonflement. Après la cuisson, les hémicelluloses sont solubles, même dans l'eau.

#### **2.8.2.2 Réactivité des hémicelluloses des feuillus: 4-O-méthylglucuronoxylane**

Les liaisons 4-O-méthyl-D-glucopyranuronides des xylanes sont résistantes à l'hydrolyse acide. Cette grande résistance serait attribuée aux effets inductifs et conformationnels du groupement carbonyle en position C-5.

Les hémicelluloses donnent des composés d'addition par leurs groupements OH. Ceux-ci peuvent être substitués pour former des esters ou des éthers. L'oxydation poussée conduit à des composés carbonylés stables dans les conditions alcalines. La dégradation en milieu alcalin à chaud, est beaucoup plus rapide que celle de la cellulose. En milieu acide, ce sont les liaisons acétales qui se coupent et engendrent des sucres.

La présence de chaînes latérales attachées aux chaînes principales des hémicelluloses favorise le caractère amorphe (moins ordonné). Par contre, la cellulose constituée de chaînes moléculaires possède un caractère cristallin (plus ordonné), donc plus stable. Les hémicelluloses "in situ" sont davantage amorphes de

sorte que la plupart des réactifs chimiques attaquent facilement les hémicelluloses plutôt que les zones cristallines de la cellulose (Hon et Shiraishi, 1991).

Au cours de la fabrication de la pâte, les hémicelluloses résistent moins bien à la dégradation que la cellulose; ses produits dégradés s'ajoutent à la charge rejetée aux effluents.

### **2.8.3 La lignine**

La lignine dont la composition exacte n'est pas encore connue avec certitude est une matière plastique naturelle. Elle est après la cellulose et les hémicelluloses, le polymère organique à haut poids moléculaire le plus abondant et le plus important chez les végétaux. Elle forme un réseau tridimensionnel complexe d'unités de phénylpropane liées par de l'oxygène et du carbone. Son poids moléculaire est élevé et conséquemment, elle est insoluble dans certains solvants jusqu'à ce qu'elle soit dégradée. Le poids moléculaire moyen des dérivés de la lignine se situe entre 5,000 et 10,000. Le taux de lignine varie d'une espèce à l'autre. Il passe de 20% dans les feuillus à 35% dans les résineux.

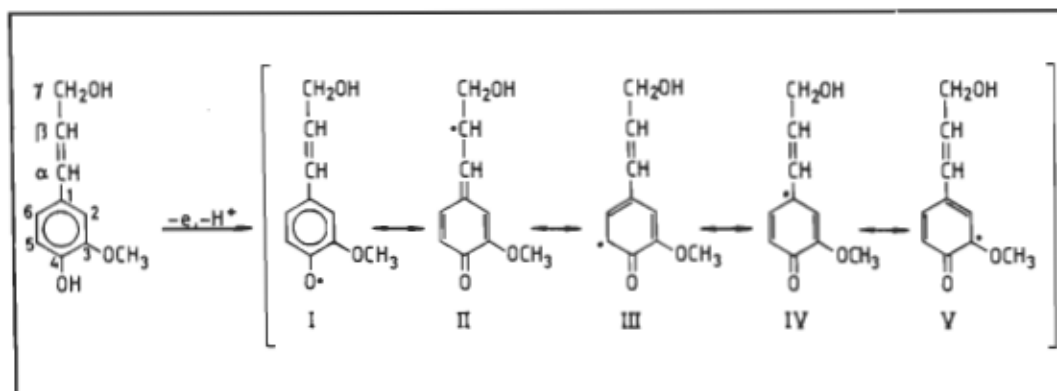
La principale caractéristique papetière de la lignine est son aptitude à se laisser dissoudre à chaud dans les solutions alcalines ou réagir avec l'acide sulfureux en donnant naissance à des dérivés lignosulfoniques solubles.

#### **2.8.3.1 Biosynthèse de la lignine**

La biosynthèse de la lignine à partir des unités monomères phénylpropanes peut être décrite comme une polymérisation déhydrogénative. L'étape principale consiste

en une déshydrogénation enzymatique suivie d'une réaction de couplage radicalaire (figure 2.18).

Seuls les radicaux phénoxyles I-IV, conduisent à la lignine. L'encombrement stérique ou thermodynamique ne favorise pas le couplage avec le radical V. Les principaux modes de couplage sont présentés dans le tableau 2.8.



**Figure 2.18** Déshydrogénation enzymatique de l'alcool coniférylique résultant des radicaux phénoxyles. (Source : Fengel et Wegener, 1984.)

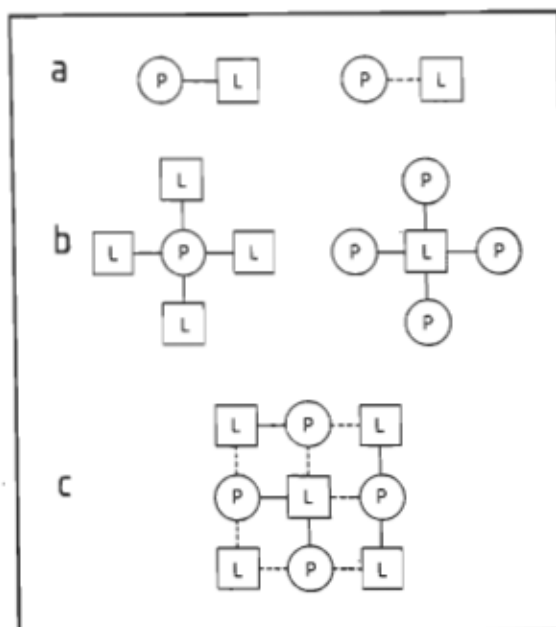
La lignine forme avec les polysaccharides le complexe lignine-hydrate de carbone (LCC). La figure 2.19 illustre les principales structures possibles des complexes LCC. La lignine, à l'état natif, se présente comme un polymère, dont le motif de base est une structure du type phénylpropane, avec un ou plusieurs groupements méthoxyles  $\text{OCH}_3$ . L'étude des produits de dégradation de la lignine polymère montre que la macromolécule est construite à partir de trois motifs de base (figure 2.20).

**Tableau 2.8**  
 Modes de couplage des radicaux phénoxyles  
 des alcools p-hydroxycinnamyl (Source : Glasser, 1980.)

Radicaux	I	II	III	IV
I	peroxyde instable	$\beta$ -O-4	4-O-5	1-O-4*
II	$\beta$ -O-4	$\beta$ - $\beta$	$\beta$ -5	$\beta$ -1*
III	4-O-5	$\beta$ -5	5-5*	1-5*
IV	1-O-4*	$\beta$ -1*	1-5*	1-1*

\* Autres options possibles

La lignine, matériel indésirable du bois pour un producteur de pâte, peut être utile dans une certaine mesure. La lignine est de plus en plus employée comme agent émulsionnant grâce à ses propriétés tensioactives et ses affinités chimiques. Elle est utilisée dans la fabrication des engrais et de la méthionine, un acide aminé de grande importance dans l'alimentation animale. Du fait de sa forte teneur en carbone, la lignine peut servir de base pour la production de charbon actif. Elle sert aussi d'additifs au caoutchouc et peut être mélangée avec les graviers et gravillons pour les revêtements routiers (Dumon et Gélus, 1982). Si la lignine pouvait être extraite sans causer une dégradation majeure des autres constituants du bois, le bois serait une source d'industrialisation.

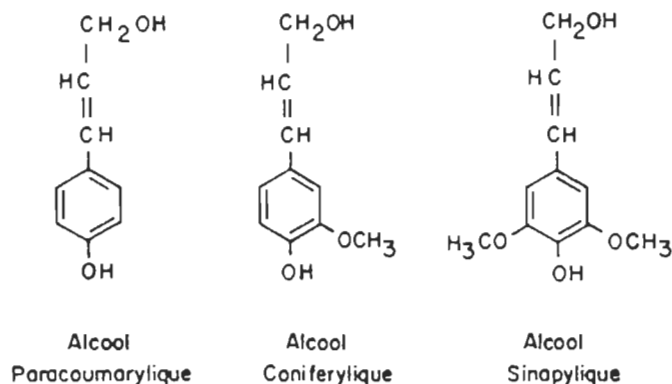


**Figure 2. 19** Modèle de structure possible des complexes lignine-polysaccharide.  
(Source : Glasser,1980.)

P: polysaccharide; L: lignine

- a) liaisons covalente et chimique entre la lignine et le polysaccharide
- b) les éléments de la lignine sont liés au polysaccharide qui est à son tour lié à un autre élément de la lignine
- c) les polysaccharides et la molécule de la lignine sont liés par des liaisons physiques et chimiques

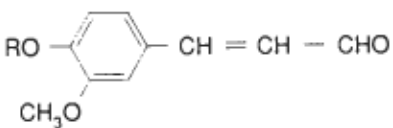
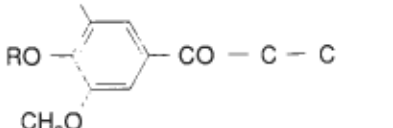
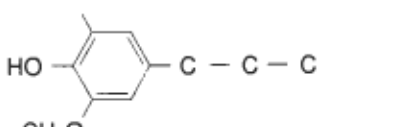
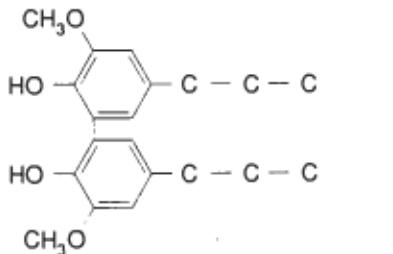
La lignine est un haut polymère doté d'une grande réactivité chimique et d'une grande complexité. Plusieurs méthodes d'extraction de la lignine ont été développées aboutissant à la lignine de Klason, lignine de Willstatter, périodate-lignine, lignine native de Brauns, cuprammonium-lignine etc. Malgré les difficultés rencontrées avec la méthode d'attaque avec l'acide sulfurique à 72%, le pourcentage de lignine de Klason est grandement pris comme référence.



**Figure 2.20** Motifs de base de la lignine. (Source : Vallette et De Choudens, 1989.)

La lignine est caractérisée par sa solubilité dans les lessives de soude caustique. Elle s'oxyde facilement; se condense avec des fonctions phénoliques ou des composés du type thio; en présence des acides, elle se polymérise et s'hydrolyse en présence des alcalis (Chêne, 1963). La lignine n'a pas de point de fusion, mais elle se ramollit ou fond entre 135°C et 195°C et se décompose à partir de 170°C. Les groupements chromophores de la lignine sont susceptibles d'engendrer des colorations de la pâte par absorption de la lumière. L'aldéhyde coniférylique, les fonctions carbonyles, les fonctions phénoliques et les groupements condensés sont les principaux groupements chromophores rencontrés dans la lignine (figure 2.21).

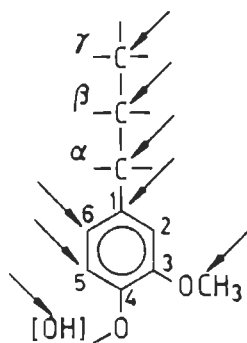
Devant l'impossibilité absolue d'obtenir une solubilisation importante de la lignine sans provoquer une altération profonde de la cellulose, de nombreux chercheurs tentent de faire une approche de la situation.

Nom	Structure
Aldéhyde coniférique	
Fonctions carbonyles	
Fonctions phénoliques	
Groupements condensés	

**Figure 2.21** Les groupements chromophores de la lignine. (Source : Lapointe, 1989.)

### 2.8.3.2 Coupures solvolytiques des liaisons de la lignine

Les réactions de la lignine ont lieu sur les atomes de la chaîne propane, le cycle aromatique, le groupement méthoxyle et le groupement hydroxyle phénolique (figure 2.22).



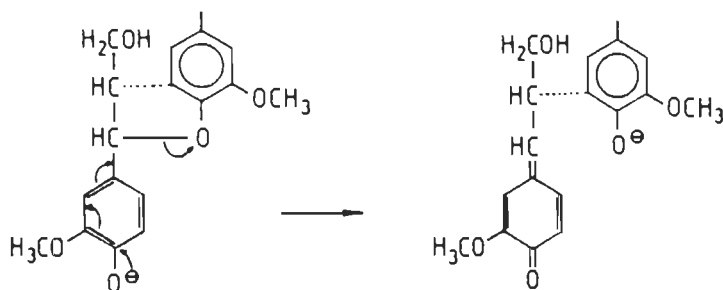
**Figure 2.22** Les principaux sites réactifs dans les unités phénylpropanes. (Source : Fendel et Wegener, 1984.)

a) En milieu alcalin:

La dégradation de la lignine par solvolysse alcaline s'accompagne de divers types de réactions; les réactions de condensations sont inévitables. À température élevée et sous l'action des alcalis, la lignine subit une série de réactions aboutissant à sa dissolution. En générale, ces réactions sont des coupures solvolytiques des liaisons éthers entre les unités phénylpropanes; simultanément, il y a formation des groupements hydroxyles phénoliques; c'est la base des procédés alcalins. Des coupures de liaisons du type carbone-carbone suivies des réactions de condensation sont aussi observées dans les procédés alcalins (Sarkanen et Ludwig, 1971; McDonough, 1992).

La coupure des liaisons  $\alpha$ -aryl éther des unités phénylpropanes est la plus simple. Elle engendre une méthide quinone et l'élimination du substituant en  $\alpha$  (figure 2.23).



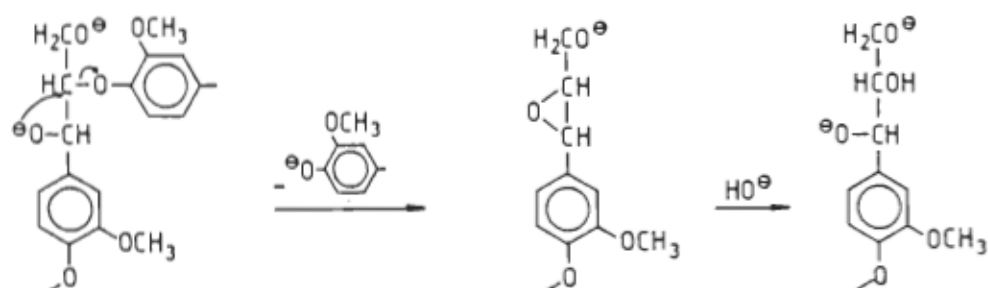


**Figure 2.23** Formation de la méthide quinone par clivage de la liaison  $\alpha$ -aryl éther dans les unités phénoliques. (Source : Wallis, 1971.)

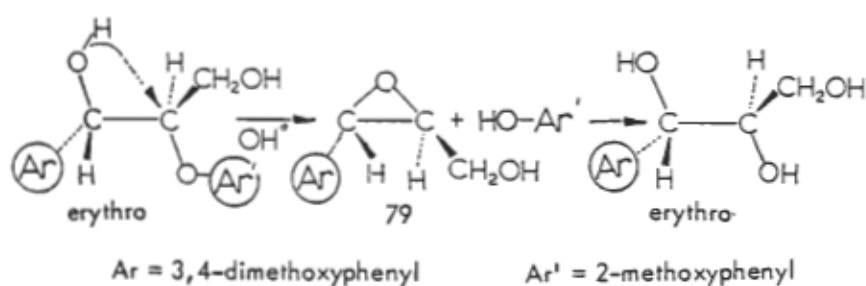
Des études ont montré que le clivage des liaisons éthers benzyliques par les alcalis ne se produisent que s'il y a un groupement hydroxyle phénolique libre en position para de la chaîne latérale propyl. Quant aux liaisons  $\alpha$ -aryl éther non-phénoliques, elles subissent une coupure lorsqu'il y a un groupement hydroxyle en position  $\beta$  adjacent.

La coupure de la liaison  $\beta$ -aryl éther dans les unités non-phénoliques est très lente. La vitesse de cette réaction dépend de la concentration en hydroxyde. Cette réaction a lieu s'il y a un groupement hydroxyle ou carbonyle adjacent en position  $\alpha$  ou  $\gamma$  (figure 2.24).

La réaction des  $\beta$ -aryl éthers non-phénoliques avec les alcalis conduit à un composé ayant la même stéréochimie que le composé de départ. En fait, il se produit une double inversion de configuration (figure 2.25).

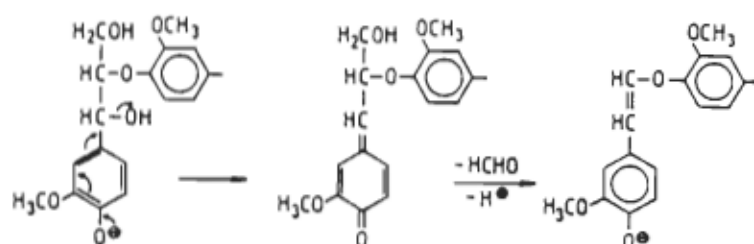


**Figure 2.24** Coupure de la liaison  $\beta$ -aryl éther des unités non-phénoliques. (Source : Wallis, 1971.)



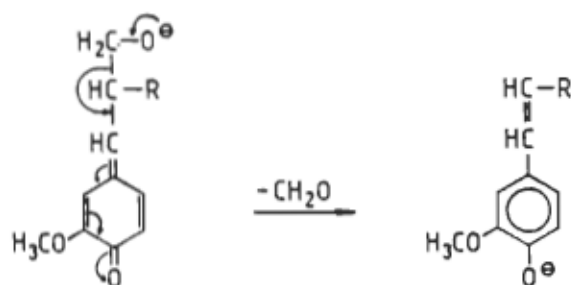
**Figure 2.25** Mécanisme de la coupure de la liaison  $\beta$ -aryl éther. (Source : Wallis, 1971.)

Les unités  $\beta$ -éther phénoliques peuvent subir aussi la coupure de la liaison éther lors du traitement à la soude (Figure 2.26).



**Figure 2.26** Coupure des liaisons  $\beta$ -aryl éther phénoliques. (Source : Wallis, 1971.)

L'hydrolyse alcaline du groupement  $\gamma$ -méthylol aboutissant au formaldéhyde dans les dimers ( $\beta$ -5) et ( $\beta$ -O4) s'opère uniquement dans les structures ayant des groupements hydroxyles phénoliques libres (figure 2.27). Il s'agit dans ce cas d'une coupure ( $\beta$ - $\gamma$ ).



**Figure 2.27** Coupure solvolytique des liaisons C-C libérant le formaldéhyde. (Source : Wallis, 1971.)

b) En milieu acide:

En milieu acide, il y a dégradation et dépolymérisation par hydrolyse acide. La réaction de dépolymérisation prédominante est la rupture des liaisons éthers arylglycérol- $\beta$ -aryl, précédé par la formation de l'ion benzyl-carbonium (figure 2.28), (Fengel et Wegener, 1984).

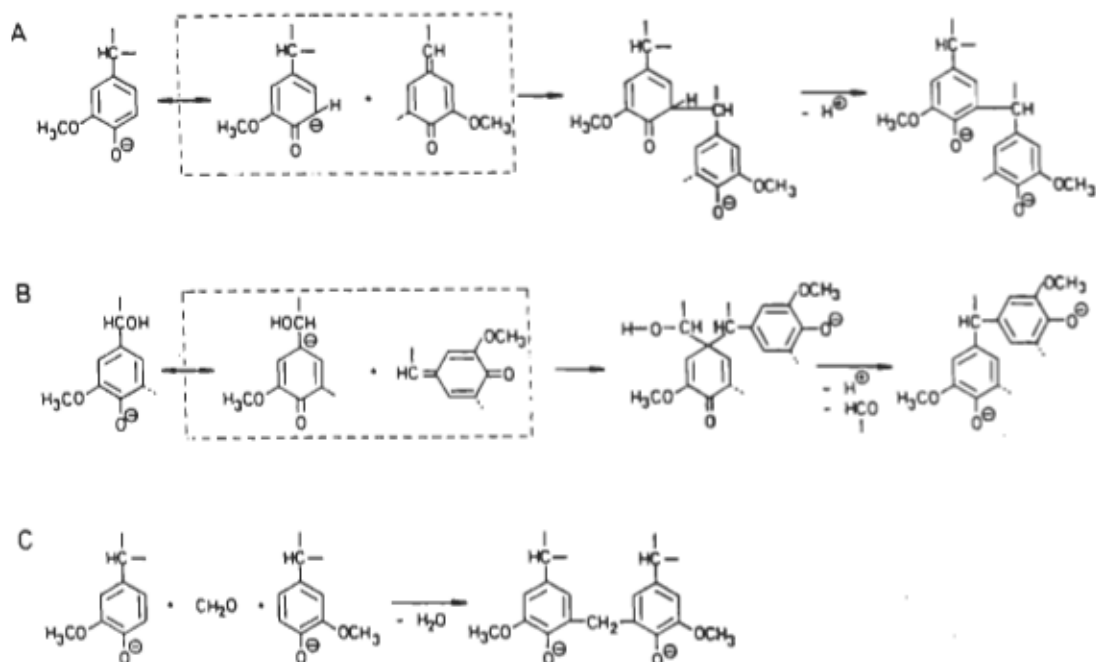
### **2.8.3.3 Réactions de condensation de la lignine**

La dégradation de la lignine en fragments de petits poids moléculaires est difficile à cause de la présence d'innombrables liaisons carbone-carbone. Plusieurs approches ont été faites mais la dégradation totale de la lignine demeure un mystère pour les chimistes. Plusieurs types de réactions de condensation s'observent dans les procédés alcalins (figure 2.29). Les liaisons carbone-carbone formées entre les entités de la lignine lors de la réaction de condensation retardent la dissolution de la lignine particulièrement durant la phase terminale du procédé kraft (Eero, 1981).

### **2.8.4 Les matières extractibles**

En plus des trois constituants essentiels du bois, les fibres végétales contiennent des substances qui interviennent en quantité limitée, mais qui influencent sensiblement les traitements papetiers; la plus importante est la résine. Les matières extractibles sont présents dans le bois à des proportions faibles et la quantité diffère selon l'âge et la nature du bois. Ces substances organiques peuvent être extraites à l'aide de certains agents organiques tels que les composés aliphatiques, aromatiques et alicycliques, les hydrocarbures, les cétones, et divers types de composés acides.





**Figure 2.29** Exemples de réactions de condensation de la lignine. (Source : Eero, 1981.)

Les stérols, les tanins, les huiles essentielles, les résines, les matières colorantes, les lignanes, les protéines, les cires et certains alcaloïdes sont observés. La teneur en résine et en matières grasses joue un rôle important dans le processus de la délignification; d'où la nécessité de connaître la quantité de résine et de matières grasses présentes dans le bois (Wenzyl, 1970). La présence d'acides résiniques dans le bouleau, ou n'importe quel bois dur, est incertaine. Ces acides sont considérés comme des acides difficiles à estérifier et non de vrais acides résiniques de type abiétique. Dans la plupart des cas, ces acides sont formés après un long emmagasinage du bois; ils peuvent aussi résulter de l'oxydation des stérols.

Le bouleau blanc est l'un des feuillus canadiens ayant une forte quantité de matières extractibles. Ces dernières entraînent non seulement des problèmes de poix, mais elles sont aussi responsables de la coloration de la pâte (Levitin, 1970).

En étudiant la cause et le mécanisme de la formation des taches dans le bouleau blanc, Siègle a isolé en 1967 plusieurs produits phénoliques par extraction à l'eau chaude. Il énonça alors la théorie selon laquelle le pyrocatechol, l'alcool coniférylique, le pyrogallol et la catéchine seraient des substrats pour l'oxydation enzymatique dans le processus de la formation des taches. Les taches marrons sont dues à l'oxydation des produits phénoliques concernés.

## CHAPITRE III

### MÉTHODOLOGIE

L'objectif majeur de ce projet de recherche est d'étudier la sélectivité du procédé de délignification du bouleau blanc avec des rendements en hydrate de carbone acceptables. Le déroulement de cette étude se fera en trois étapes.

A - Cuisson des copeaux dans divers milieux:

- solution aqueuse de NaOH (Soude-Eau)
- éthanol dénaturé (Eau-Éthanol)
- éthanol dénaturé en présence de la soude (Soude-Eau-Éthanol)

B - Analyse de la liqueur usée

C - Analyse de la pâte

#### 3.1 La mise en pâte

Pour cette étude, nous avons choisi le bouleau blanc comme matière première car c'est l'essence feuillue la plus disponible au Québec et jusqu' à présent sous-exploitée. Le choix d'un procédé alcalin s'avère nécessaire car plusieurs usines kraft pourraient éventuellement se convertir en un procédé de solvolysé et pourraient ainsi récupérer une grande partie de leurs infrastructures. L'éthanol dénaturé (DAG2A,



ANACHEMIA; 15% MeOH, 85% EtOH) est employé; il possède une température d'ébullition plus élevée que celle du méthanol; il en résulte une pression de vapeur moins élevée à l'intérieur du lessiveur; de plus, il est moins toxique.

### 3.1.1 Préparation des copeaux

Des rondins de bouleau blanc (*Betula papyrifera* Marsh) ont été écorcés de façon rigoureuse car l'écorce contient peu de fibres cellulosiques et constitue un encombrement qui demanderait trop de réactifs chimiques et d'énergie thermique. La pâte fabriquée avec du bois non écorcé est d'une qualité inférieure. Le bois écorcé est déchiqueté puis passé sur un tamis vibrant du type Williams pour que la taille moyenne des copeaux corresponde aux valeurs industrielles. Les copeaux sont séchés à l'air puis conservés dans des sacs en plastique bien scellés afin de maintenir une siccité constante. L'épaisseur des copeaux est très importante car elle détermine la qualité de l'imprégnation. Les copeaux doivent avoir une épaisseur d'environ 1/8 de pouce soit 3.12mm. La longueur est de 25 à 30mm et la largeur 6 à 20mm. Un copeau trop petit présente des fibres trop brisées pour répondre aux qualités papetières habituellement demandées.

Avant la cuisson, une sélection manuelle est exécutée afin d'éliminer les morceaux d'écorces restants, les noeuds et les copeaux pourris. Chaque cuisson nécessite 600g de copeaux secs dont environ 60g sont isolés dans un panier pour la détermination du rendement de la pâte.

La préparation du bois à l'analyse chimique a été faite suivant la norme G.31 (CPPA) et la détermination de la teneur en lignine selon la norme G.9 (CPPA). Les copeaux secs sont d'abord moulus, puis passés au tamis de maille 40 (0.40mm). La poudre de bois est ensuite extraite à l'acétone pendant environ 7 heures afin

d'éliminer les matières extractibles pouvant interférer avec les produits de la lignine. Après l'extraction, la poudre de bois est séchée à l'air libre puis stockée dans des sacs bien scellés. Le bois est enfin prêt à subir toutes les analyses chimiques.

### 3.1.2 Préparation de la liqueur de cuisson

L'éthanol dénaturé est de qualité industrielle (DAG2A ANACHEMIA), ce qui implique un mélange de 85% d'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) et 15% de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sur une base volumique. L'eau utilisée dans la préparation de la liqueur de cuisson provient de la canalisation municipale et n'a subi aucun traitement afin de quantifier le taux d'ions métalliques ou la présence de sels. La soude caustique est de qualité technique (Minipearls; A.E.S.) avec une pureté variant entre 94.5 et 98.5% selon le lot. La quantité de soude, le volume de l'eau et le volume de l'éthanol sont déterminés selon un plan expérimental (voir les conditions expérimentales dans le tableau 3.1).

Trois séries de cuissons sont réalisées; ce qui implique nécessairement trois types de liqueur dont les volumes sont déterminés à partir du rapport liqueur/bois qui est 5:1. Dans la cuisson Soude-Eau, la soude est dissoute dans un volume d'eau. Lorsque la cuisson s'effectue avec de l'éthanol, la soude est d'abord dissoute dans l'eau puis le mélange est dilué avec l'éthanol dénaturé juste avant l'introduction de la solution dans le lessiveur. Le mélange Eau-Éthanol est une dilution de l'éthanol par l'eau selon les proportions déterminées à partir des conditions expérimentales (tableau 3.1). Dans chaque cas, le pH de la liqueur de cuisson est mesuré après la préparation de la solution. Le terme liqueur fraîche est employé pour désigner la liqueur avant la cuisson. Après la cuisson, le terme liqueur noire ou liqueur usée ou encore liqueur résiduaire sera utilisé pour désigner la liqueur récupérée.

**Tableau 3.1**  
Conditions expérimentales

Rapport liqueur / bois:	5 / 1
Montée au palier de température:	65 minutes
Temps du palier:	0-120 minutes
Température du palier:	180°C
Charge en alcali par rapport à la masse du bois sec:	0 ou 15%
Teneur en alcool par rapport au volume de la liqueur:	0 ou 40%

Selon les résultats obtenus par Girard en 1992, une cuisson utilisant 15% NaOH semble adéquate pour rehausser les propriétés papetières sans trop endommager la cellulose ou les hémicelluloses. La teneur en alcool devrait être 40% car une concentration plus élevée n'aide pas à la délignification et peut même causer une reprecipitation de la lignine sur la surface des fibres. De plus, l'indice d'éclatement, la longueur de rupture et le taux de délignification augmentent lorsque la cuisson est effectuée avec 15% NaOH à 180°C. Dans les mêmes conditions, le nombre de révolution requis de la pile PFI pour obtenir un indice d'égouttage diminue; mais légèrement pour l'indice de déchirure. Pour cette étude, une température de cuisson de 180°C semble donc la mieux appropriée.

### 3.1.3 La cuisson des copeaux

Le protocole expérimental s'apparente à celui du procédé kraft; seuls les réactifs chimiques diffèrent. La cuisson des copeaux comporte les étapes suivantes:

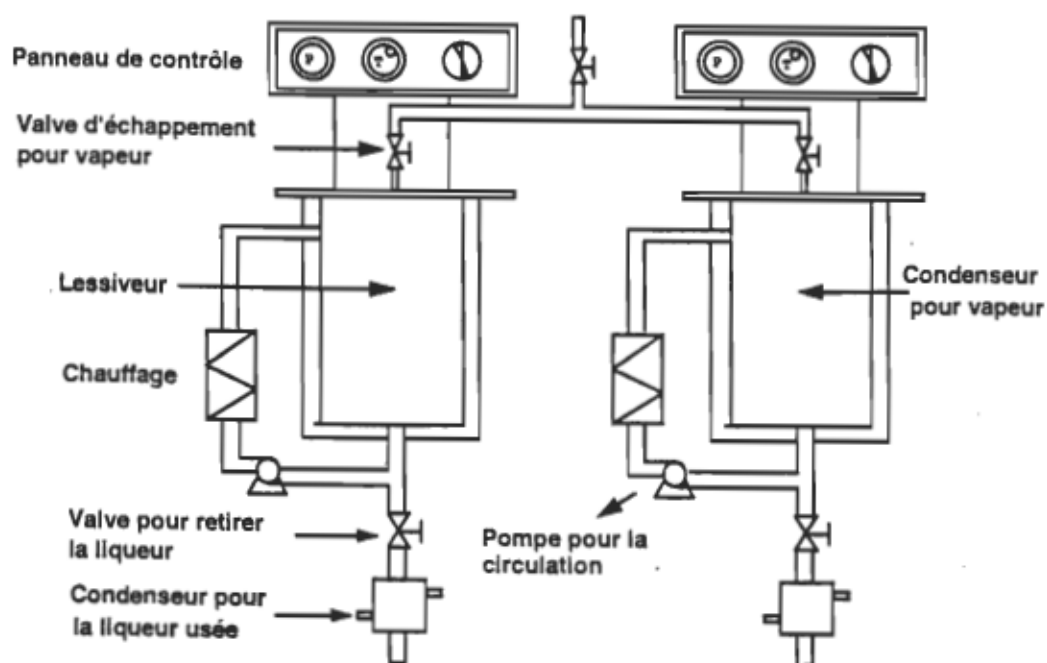
- a) imprégnation des copeaux par le réactif de cuisson
- b) cuisson à la température désirée
- c) refroidissement

Trois types de cuissons ont été réalisés:

- la première série de cuissons s'effectue avec une solution aqueuse de NaOH (15% de soude par rapport au bois anhydre)
- la deuxième série de cuissons réalisée avec le mélange Éthanol-Eau (sans additif)
- la dernière série de cuissons dans laquelle est étudié l'effet de synergie entre la soude et l'alcool. La liqueur de cuisson est un mélange d'éthanol et d'eau dans les proportions 40:60 sur une base volumique et, de 15% de soude par rapport au bois anhydre.

La figure 3.1 est une représentation schématique du système de cuisson. Une charge de 600g de copeaux secs sont introduits dans un lessiveur de laboratoire discontinu (modèle M/K 409, M/K Systems Inc.) en prenant soin de mettre environ 60g de copeaux dans un panier qui sera ensuite placé dans le lessiveur. Ces copeaux serviront à la détermination du rendement de la pâte à la fin de la cuisson. La liqueur

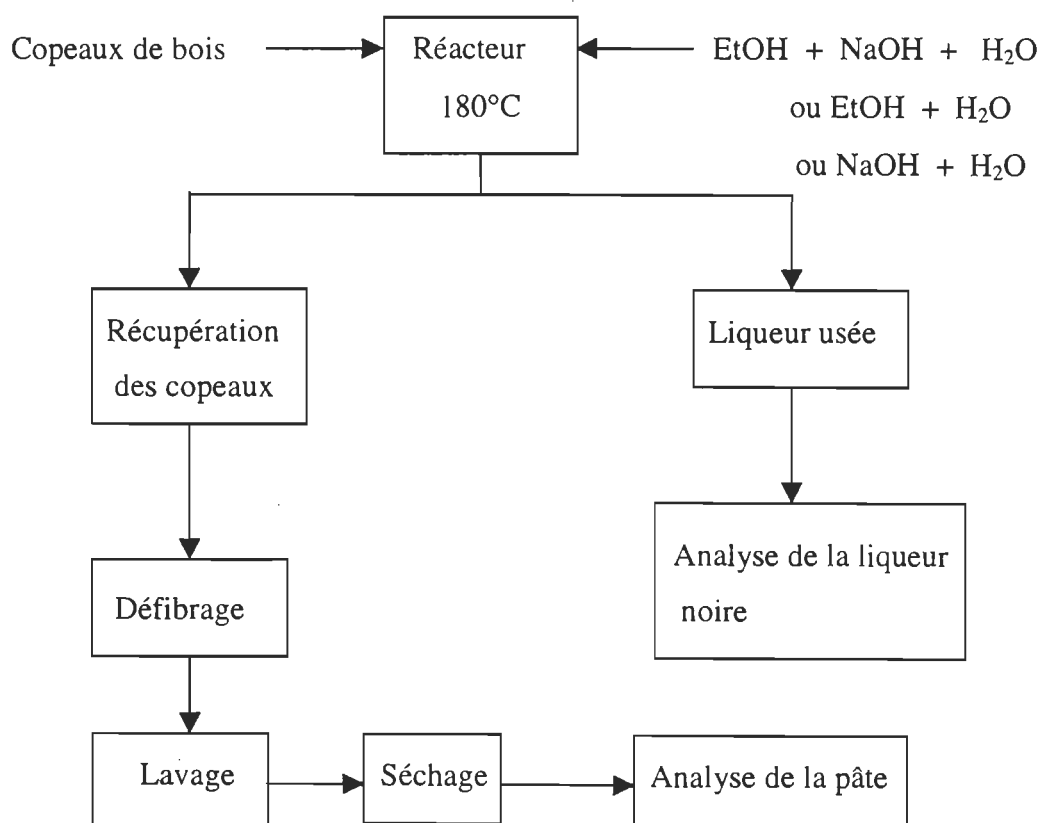
de cuisson préparée selon le rapport liqueur bois qui est 5:1 est introduite dans le lessiveur. Le couvercle du lessiveur est ensuite appliqué. Le système est chauffé jusqu'à la température désirée ( $180^{\circ}\text{C}$ ); ce qui nécessite environ 65 minutes. Cette température est maintenue tout le long de la cuisson. La cuisson s'effectue en deux étapes. D'abord la montée de la température (première phase), puis la cuisson à  $180^{\circ}\text{C}$  (deuxième phase). Le temps de cuisson varie entre 0 et 120 minutes. La pression varie en fonction de la température de cuisson.



**Figure 3.1** Schéma du système de cuisson.

À la fin de la cuisson, les gaz d'échappement constitués en majeure partie d'éthanol sont relâchés lentement par le haut du lessiveur et condensés afin d'être

récupérés. La liqueur noire est récupérée par le bas du lessiveur. Les copeaux sont ensuite retirés du lessiveur et introduits dans un tritrateur où ils sont réduits en pâte. La pâte ainsi obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau jusqu'à ce que l'effluent soit limpide. La pâte lavée est alors séchée à l'air. La figure 3.2 présente le schéma général d'un procédé de solvolysé. La pâte est ensuite extraite à l'acétone afin d'éliminer les matières extractibles résiduelles et les produits de dégradation de la lignine, solubles dans l'acétone. La pâte extraite est séchée à l'air, puis conservée dans des sacs en plastique bien scellés. Un échantillon de pâte produite est utilisé pour l'analyse chimique.



**Figure 3.2** Schéma général d'un procédé de solvolysé.

Pour la détermination du rendement, les copeaux contenus dans le panier sont réduits en pâte. La pâte est lavée à l'eau, séchée à l'étuve à 105°C puis pesée. Le rendement est calculé selon la formule suivante:

$$\text{Rendement} = \frac{M'}{M} \times 100$$

M = Masse des copeaux avant la cuisson (g)

M' = Masse de la pâte (g)

### 3.2 Analyse de la pâte

L'extraction à l'acétone est effectuée selon la norme G.20 P (CPPA). La pâte, libérée de toute impureté est prête à subir toutes les analyses. La cellulose résistante à la solution d'hydroxyde de sodium 18% est déterminée selon la norme G.27H (CPPA). Les fibres sont dispersées dans une solution de NaOH. La fraction dissoute dans l'alcali est récupérée par filtration. La fraction de cellulose dissoute et la fraction de cellulose résistante sont déterminées séparément par oxydation avec le bichromate de potassium. L'excès de bichromate est déterminé par titration avec une solution de thiosulfate de sodium après addition d'iodure de potassium. L'indicateur utilisé est l'amidon. La réaction d'hydrolyse de la cellulose en milieu alcalin est décrite dans la section 2.8.1.2 (figure 2.12).

Le dosage des bichromates solubles est basé sur la réaction suivante:



L'iode libéré est dosé par le thiosulfate de sodium selon la réaction:



Le pourcentage de cellulose résistante à la solution de NaOH 18% s'établit comme suit:

$$\text{Cellulose} = \frac{V}{V + V'} \times 100$$

V = Volume de bichromate de potassium utilisé par le résidu

V' = Volume de bichromate de potassium utilisé par le filtrat

La cellulose résistante à la solution de NaOH 18% représente la fraction de cellulose ayant approximativement la formule attribuée à la cellulose.

La procédure de détermination de la teneur en groupements carboxyles est décrite dans TAPPI Standard Testing Methods, T237 Su 63. Les groupements carboxyles représentent la capacité d'échange des ions métalliques c'est-à-dire l'aptitude à absorber les cations métalliques durant le processus selon la réaction suivante:



Deux méthodes sont couramment utilisées pour la détermination des groupements carboxyles. Il s'agit de la méthode du bicarbonate de sodium-chlorure de sodium ( $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl}$ ) et la méthode au bleu de méthylène (Wilson et Mandel, 1961; Wilson, 1948).



Dans notre étude, c'est la méthode du bicarbonate de sodium-chlorure de sodium qui a servi à la détermination des groupements carboxyles des différents types de pâte. En générale, cette méthode est la plus utilisée car elle ne requiert aucun appareil spécial. L'échantillon de pâte est extraite avec une solution d'acide chlorhydrique 0.1N, puis trempé dans la solution de bicarbonate de sodium-chlorure de sodium. Après filtration, un volume de 25 ml du filtrat est titré par de l'acide chlorhydrique 0.01N en présence d'un indicateur coloré, le rouge de méthyle préparé selon la norme T609. La réaction de titration de la solution de  $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl}$  est la suivante:



La différence de concentration en bicarbonate de sodium entre le filtrat et la solution de  $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl}$  originale mesure la capacité d'échange d'ions de la cellulose. La capacité d'échange cationique de l'échantillon en milliéquivalents, pour 100g de pâte s'établit comme suit:

$$\text{Carboxyle}_{\text{meq}/100\text{g}} = \left( B - A - \frac{A \times V}{50} \right) \times \frac{2 \times N}{G} \times 100$$

G = Poids sec de l'échantillon (g)

V = Teneur en eau de l'échantillon après la filtration (g)

B = Volume de HCl 0.01N nécessaire à la neutralisation 25ml de la solution  $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl}$  (ml)

A = Volume de HCl utilisé pour neutraliser 25ml du filtrat (ml)

N = Normalité de la solution de HCl utilisée pour la titration (ég.g/l)

50 = Volume de la solution de  $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl}$  ajoutée à l'échantillon (ml).

2 = Facteur indiquant le nombre de fois que le filtrat est titré

Un équivalent d'acide correspond à une mole d'acide car la dissociation totale de l'acide libère un ion-gramme selon la réaction suivante:



Exemple: 15 meq pour 100g correspond à 1.5 carboxyle pour 10kg de pâte.

Les groupements carboxyles de la cellulose sont en faibles proportion à moins que la cellulose soit fortement dégradée. La détermination de la teneur de la pâte en groupements carboxyles permet d'expliquer la baisse de rendement liée à la réaction de peeling.

Dans la plupart des études, la lignine résiduelle est déterminée par la mesure du nombre kappa. Cette méthode ne s'applique qu'aux pâtes dont le rendement est inférieur à 70%. La norme G.9 (CPPA) a été utilisée pour déterminer la teneur de la pâte écrue en lignine insoluble dans l'acide sulfurique 72%, aussi appelée lignine de Klason. La pâte est extraite par l'acide sulfurique 72%; ce qui provoque une dissolution des hydrates de carbone. Le mélange est ensuite dilué, puis porté à ébullition. Le résidu obtenu après filtration est séché à l'étuve à 105°C. Le pourcentage de lignine est donné par la relation suivante:

$$\text{Lignine} = \frac{A}{B} \times 100$$

A = Masse de la lignine (g)

B = Masse de l'échantillon anhydre (g)

Les normes utilisées pour l'analyse de la pâte sont résumées dans le tableau 3.2.

**Tableau 3.2**

Les différentes méthodes d'analyse de la pâte

Composant	Norme
Extractibles	G. 20 CPPA
Carboxyles	T 237 Su 63 TAPPI
Lignine	G. 9 CPPA
Cellulose	G. 27 CPPA

### 3.3 Analyse de la liqueur résiduaire

À la fin de chaque cuisson, le pH de la liqueur usée est mesuré. L'alcali résiduel est déterminé par une titration acido-basique selon la norme T 625 Cm 85. Plusieurs mesures du pH sont effectuées au cours de la titration de la liqueur noire par l'acide chlorhydrique. La représentation graphique du pH en fonction du volume de HCl versé permet de déterminer le point de virage de la liqueur noire. L'équivalence est atteinte quand des quantités d'acide et de base mélangés sont telles que le nombre de moles de protons que peut céder l'acide est égal au nombre de moles de protons que peut capter la base. La titration acido-basique a révélé qu'à pH égal à 7.8, l'équivalence est atteinte. La réaction de neutralisation de la soude par l'acide chlorhydrique s'écrit:



Dans le cas de monoacides et monobases, la relation entre le nombre de moles d'acide et le nombre de moles de base s'établit:

$$C_a V_a = C_b V_b$$

$C_a$  = concentration de l'acide ( mol / l )

$C_b$  = concentration de la base ( mol / l )

$V_a$  = volume de l'acide ( l )

$V_b$  = volume de la base ( l )

Calcul de l'alcali résiduel:

$$\text{Alcali résiduel} = \frac{10 \times V \times M \times V_{\text{liq}} \times C}{V' \times 1000}$$

$$\% \text{ Alcali résiduel} = \frac{10 \times V \times M \times V_{\text{liq}} \times C}{V' \times 1000 \times M' \times 0.15} \times 100$$

$V'$  = Volume de l'échantillon titré ( l )

$V$  = Volume de HCl à l'équivalence ( l )

$M$  = Masse molaire de la soude ( g / mole )

$V_{\text{liq}}$  = Volume de la liqueur noire ( l )

$M'$  = Masse des copeaux ( g )

$C$  = Concentration de HCl ( mole/l )

0.15 = Charge en alcali par rapport au bois

10 = Facteur de dilution

### **3.4 Erreur expérimentale**

Cette étude ne comporte pas d'analyse systématique des méthodes statistiques. Néanmoins, les expériences ont été reprises 3 à 4 fois selon le cas et, c'est la moyenne qui est prise en considération.

## CHAPITRE IV

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 4.1 Analyse chimique du bois

Pour notre étude, nous avons utilisé des copeaux industriels du bouleau blanc provenant de Sainte-Anne de la Pérade, au Québec. C'est un bois feuillu dont les principales caractéristiques chimiques sont résumées dans le tableau 4.1. En général, la teneur en cendres des bois est faible, voire négligeable par rapport aux autres principaux constituants du bois c'est-à-dire la lignine, la cellulose et les hémicelluloses. Le bouleau blanc contient 0.29% de cendres. Avant l'analyse chimique, le bois est débarrassé des matières extractibles solubles dans l'acétone. L'extraction du bois à l'acétone a révélé que les copeaux de bouleau blanc ayant servis à notre étude, contenaient 1.53 % de matières extractibles. Cette valeur est conforme aux résultats obtenus (1.53-2.52%) par Levitin en 1970 lors de l'extraction à l'éther.

Des essais ont ensuite été effectués sur le bois débarrassé des matières extractibles afin de déterminer la quantité de lignine insoluble dans l'acide sulfurique 72%. Cette lignine est connue sous le nom de lignine de Klason. Les expériences ont révélé que le bois extrait contient 18.3 % de lignine insoluble dans l'acide sulfurique. Les hémicelluloses et la cellulose constituent la fraction d'hydrate de carbone. À partir des résultats précédents, il est maintenant possible de déterminer la fraction d'hydrate de carbone des copeaux du bouleau blanc. Ainsi, le bouleau contient 79.9 %

d'hydrate de carbone. Ces résultats concordent avec ceux rencontrés dans la littérature, soit 80% d'hydrate de carbone (Casey, 1980).

**Tableau 4.1**  
Résultats expérimentaux de la composition  
chimique du bouleau blanc

Constituant	Proportion
Extractibles	1.53 %
Lignine	18.3 %
Cendres	0.29 %
Hydrates de carbone	79.9 %

#### 4.2 pH initial de la liqueur de cuisson

Pour chaque cuisson, le pH initial de la liqueur fraîche est déterminé afin de suivre l'évolution de la cuisson pendant la phase de la montée de température. La variation du pH au cours de la cuisson permet également de suivre la transformation de certains composants en acide carboxylique.

Le tableau 4.2 indique d'une part des pH supérieurs à 7 pour les liqueurs contenant la soude; ce qui implique une délignification en milieu basique. D'autre part, le pH de la liqueur constituée d'éthanol et d'eau est inférieur à 7; dans ce cas, il

s'agit d'une délignification en milieu acide. L'effet de la soude sur la lignine est connu depuis longtemps, de même que le pouvoir solvant de l'alcool sur la lignine. Des études ont révélé que la délignification par les solvants organiques est améliorée dans les conditions alcalines. La soude agit donc comme un catalyseur. Au cours de la cuisson, la variation du pH des trois types de solution permettra de mieux comprendre la délignification du bouleau blanc.

**Tableau 4.2**  
pH initial de la liqueur de cuisson

<b>Liqueur "fraîche"</b>	<b>pH</b>
Soude-Eau	11.7
Soude-Eau-Éthanol	11.8
Eau-Éthanol	6.1

### 4.3 Caractéristiques de la liqueur résiduaire

À la fin de la cuisson, deux types de liqueurs sont récupérées. La phase vapeur condensée est constituée d'éthanol. Une étude comparative des spectres infrarouge de l'alcool avant et après la cuisson ont montré que l'alcool récupéré par simple évaporation instantanée est similaire à l'éthanol frais et peut être réutilisé pour la cuisson des copeaux sans d'autres opérations de purification (Li, 1995). La liqueur noire est recueillie au bas du lessiveur ayant servi à la cuisson des copeaux. Cette liqueur est effectivement de couleur noire comme l'indique son nom; c'est la liqueur



usée ou liqueur résiduaire. À température ambiante, les produits de dégradation de la lignine sont solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau. Les sous-produits de la lignine reprécipités donnent à la liqueur noire un aspect colloïdal.

#### 4.3.1 pH de la liqueur résiduaire

La figure 4.1 illustre la variation du pH en fonction du temps de cuisson. Il est nécessaire de mentionner dès le départ que la phase de la montée de température correspond à la première phase et le temps  $t = 0$  min, le début de la deuxième phase de la cuisson, c'est-à-dire, lorsque la température atteint  $180^{\circ}\text{C}$ .

Pour les cuissons Eau-Éthanol, le pH de la liqueur fraîche est 6.1 et au temps  $t = 0$  min, le pH correspond à 3.4. Nous notons une chute brutale du pH lors de la montée de la température, puis, une très légère variation tout le long de la cuisson à  $180^{\circ}\text{C}$ . L'hydrolyse des groupements acétyles des hémicelluloses conduisant à l'acide acétique est responsable de la diminution du pH de la liqueur de cuisson. Cette hydrolyse, dans les cuissons Eau-Éthanol a lieu lors de la montée de la température c'est-à-dire à température inférieure à  $180^{\circ}\text{C}$ . L'apport en acide acétique de la lignine est faible, voire négligeable par rapport à celui des hémicelluloses.

En milieu alcalin, le pH ne varie pas pendant la phase de la montée de la température. Dans la deuxième phase de la cuisson, il varie faiblement. Il passe de 11.8 à 10.2 dans le cas des cuissons Soude-Eau-Éthanol et de 11.7 à 10.2 pour les cuissons Soude-Eau. Cette observation implique, au contraire du procédé Eau-Éthanol, que l'hydrolyse des groupements acétyles des hémicelluloses ne survient presque pas aux températures inférieures à  $180^{\circ}\text{C}$ , soit la première phase de la cuisson.

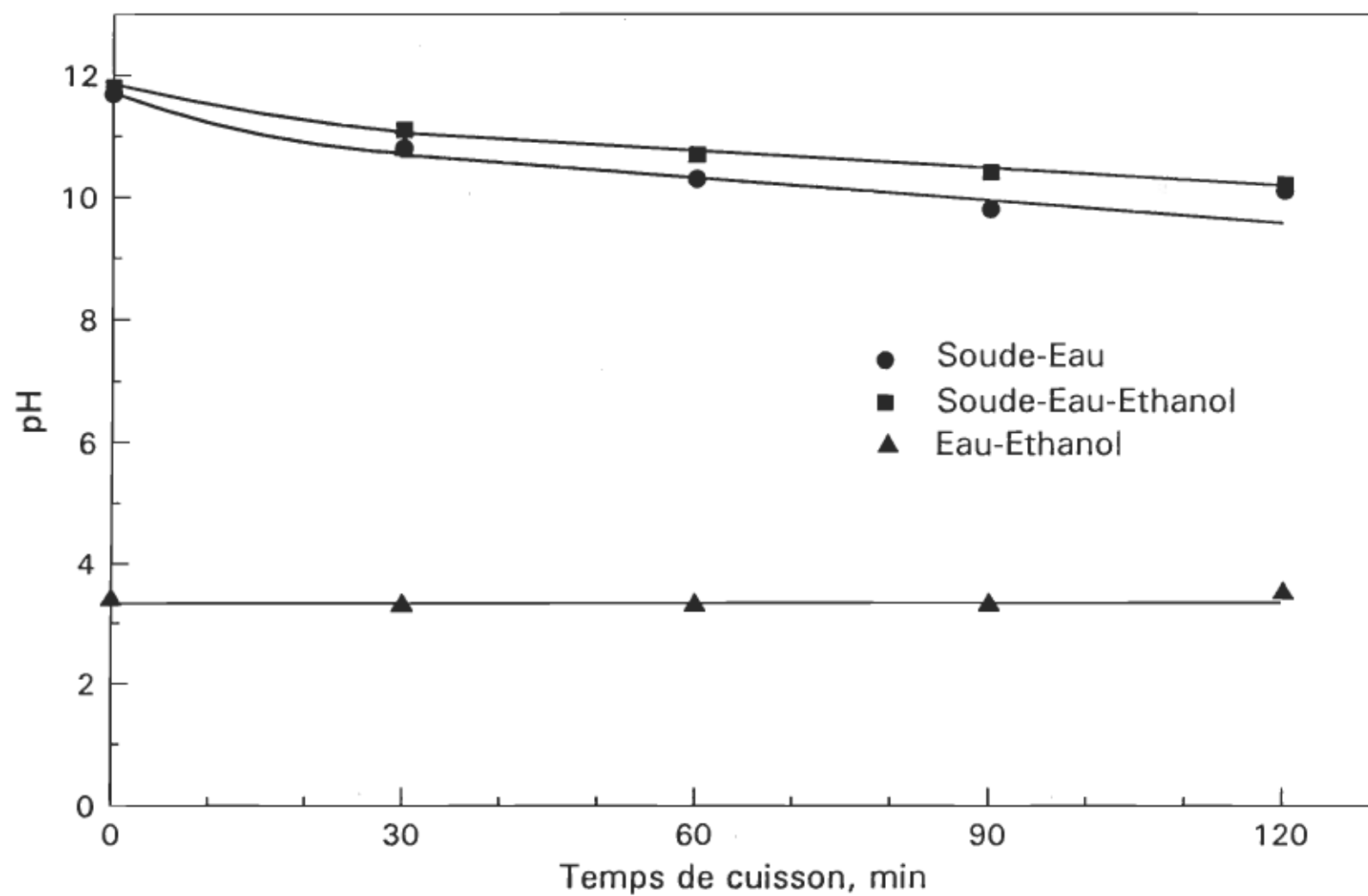


Figure 4.1 pH de la liqueur utilisée

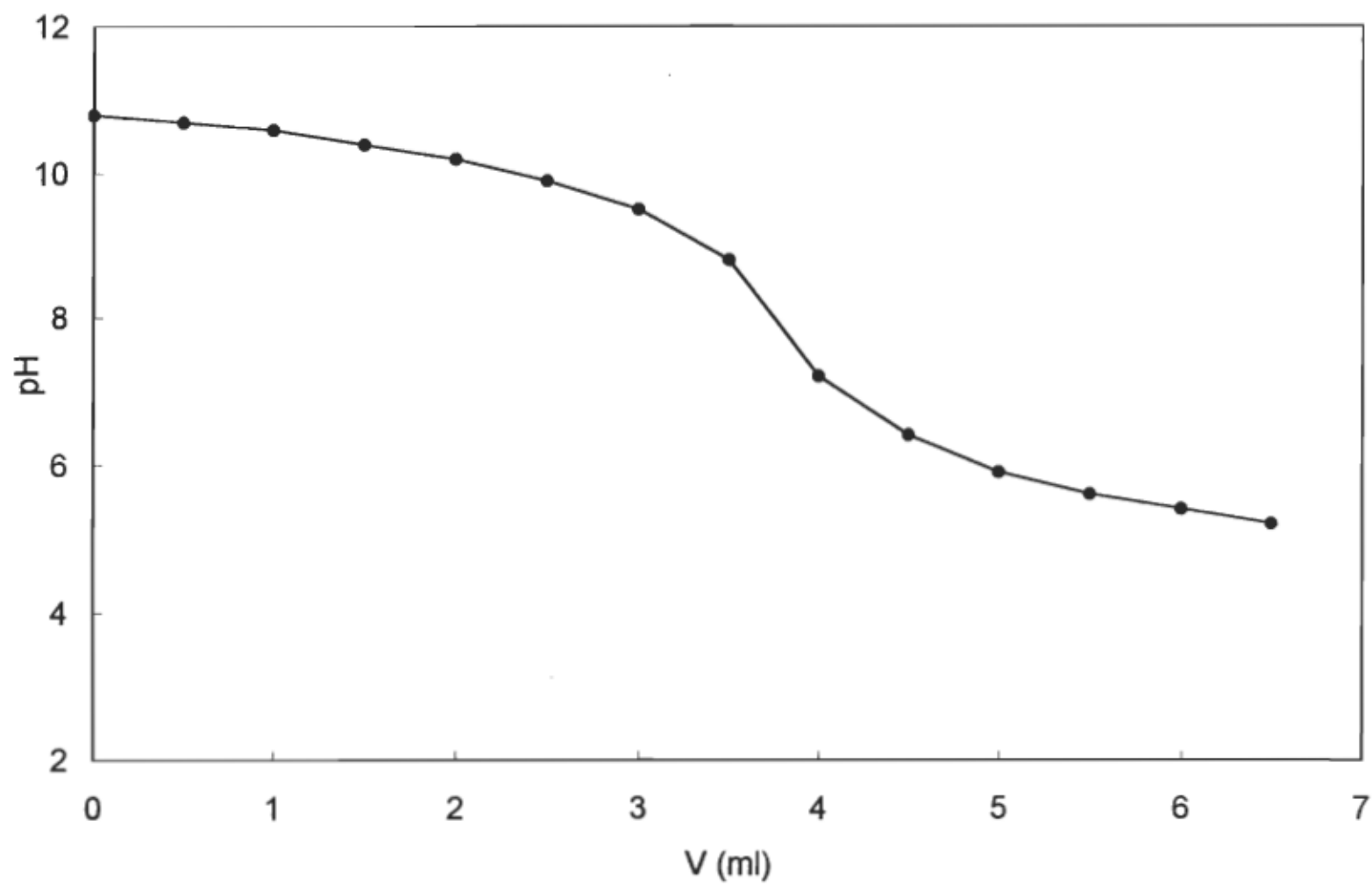
En milieu alcalin, la faible variation du pH peut s'expliquer par le fait que la soude neutralise l'acide saccharinique et l'acide acétique libérés au cours de la deuxième phase de la cuisson. Ces acides sont produits essentiellement pendant la réaction de peeling et la réaction d'arrêt (stopping). La perte des hémicelluloses est causée principalement par des réactions d'hydrolyse, mais la faible variation du pH est due à l'action de la soude qui maintient le pH à un niveau élevé durant la cuisson.

#### **4.3.2 Taux de consommation de la soude**

L'effet de la soude sur la délignification du bois a été étudié par plusieurs chercheurs (Ivanow et Robert, 1989). D'après ces études, avec 15% de soude, la cuisson Eau-Éthanol donne une pâte bien délignifiée et le taux de soude consommée est alors suffisant pour assurer la coupure des liaisons et une excellente délignification. Ce qui représente un avantage considérable par rapport aux cuissons classiques Soude-Eau.

La figure 4.2 représente un exemple de courbe de titration de la liqueur utilisée par une solution d'acide chlorhydrique 0.1N. Le pourcentage d'alcali a été calculé tel que mentionné dans la section 3.3, par la mesure du pH suite à une titration acido-basique.

La figure 4.3 illustre le pourcentage d'alcali résiduel dans la liqueur noire. La courbe indique une diminution de la teneur en alcali dans la liqueur utilisée au fur et à mesure que le temps de cuisson augmente. Cela se traduit par une consommation importante de la soude au cours de la cuisson. La figure 4.4 représente le taux de consommation de la soude durant la cuisson. Nous remarquons sur ce graphique, que la consommation de la soude croît avec le temps de cuisson et cette augmentation est plus importante lorsque la cuisson est effectuée avec le mélange Soude-Eau-Éthanol.



**Figure 4.2** Exemple de courbe de titration acide-base

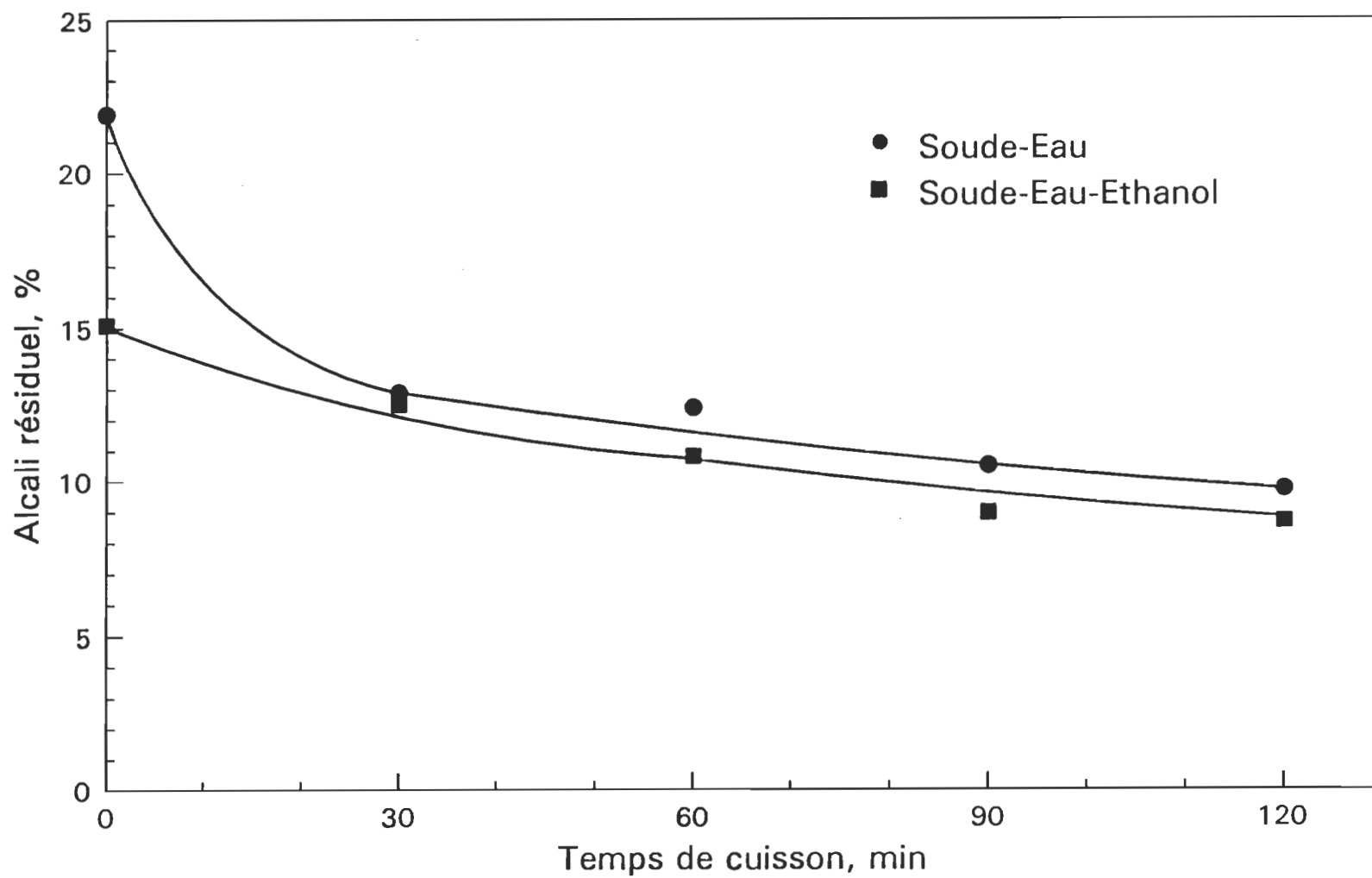
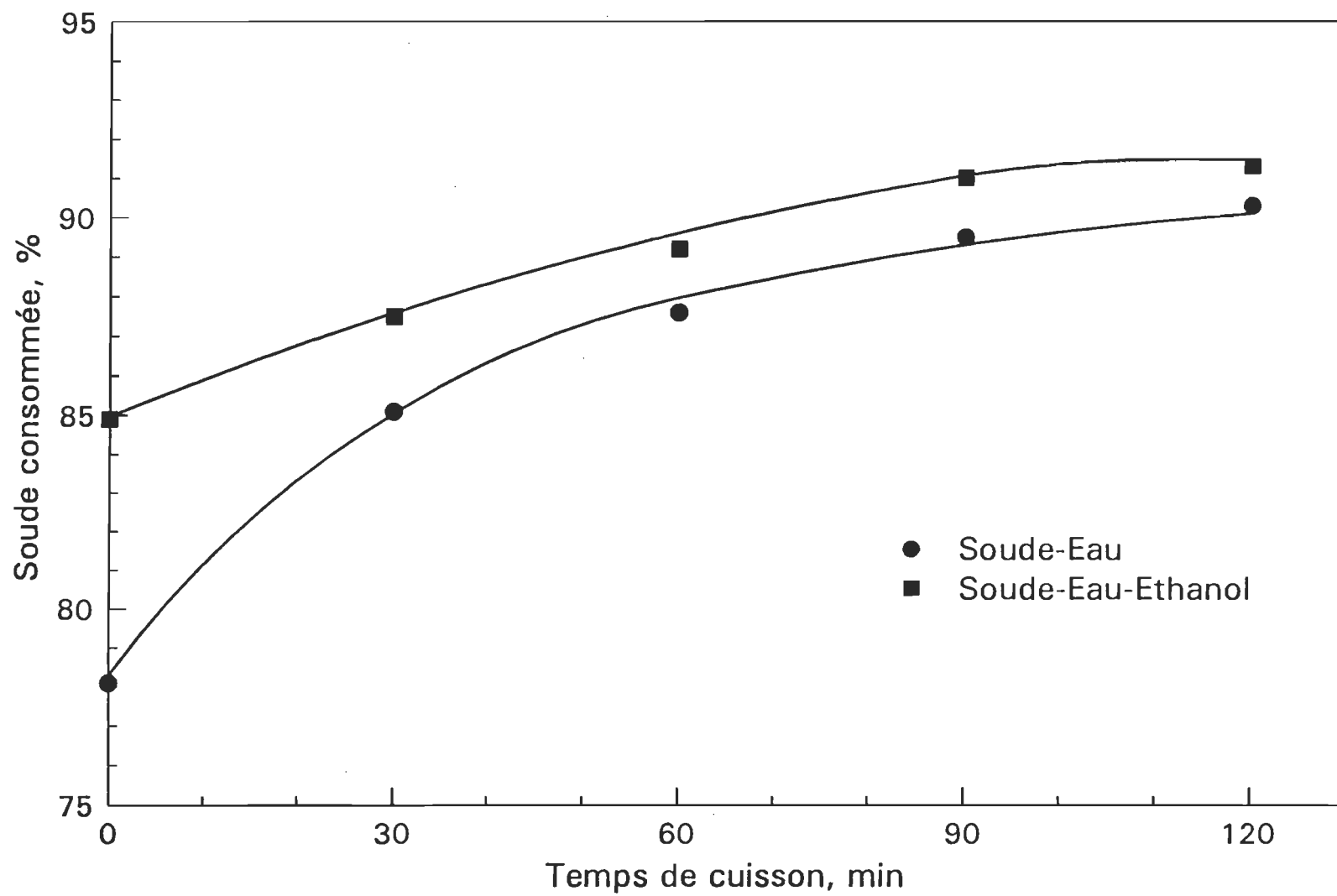


Figure 4.3 Alcali résiduel

Au temps  $t = 0$  min, le taux de soude consommée est de 78.1 % pour la cuisson Soude-Eau et 84.9 % pour la cuisson Soude-Eau-Éthanol. La majeure partie de la soude est donc consommée au début de la cuisson, à température inférieure à 180°C, c'est-à-dire lors de la montée de la température. Cette forte consommation est due à une meilleure pénétration de la liqueur de cuisson dans les copeaux. Ce qui implique une meilleure absorption de la soude par le bois; d'où une baisse de l'alcali résiduel dans la liqueur noire. La soude absorbée peut alors réagir par hydrolyse alcaline ou par la réaction de peeling sur les hydrates de carbone, les liaisons LCC (complexe lignine-hydrate de carbone) et la lignine. Elle provoque le gonflement des parois cellulaires et par conséquent, augmente leur capacité d'absorption. Ce gonflement entraîne une ouverture des pores permettant ainsi une meilleure délignification. Outre la capacité de dissolution de la lignine par hydrolyse alcaline et la dégradation de la cellulose par la réaction de peeling, les alcalis sont aussi des réactifs appropriés pour la dissolution des matières extractibles du bois.

Le taux de soude consommée est plus élevé avec le mélange Soude-Eau-Éthanol, qu'avec le mélange Soude-Eau. Cette forte consommation de la soude lors des cuissons Soude-Eau-Éthanol s'explique par le fait qu'au cours de la cuisson, l'alcool dissout les fragments de lignine facilitant ainsi la pénétration de l'alcali dans les copeaux. La consommation croissante de la soude indique une dégradation de la cellulose et des hémicelluloses due à une meilleure pénétration de la liqueur à l'intérieur des copeaux, entraînant une diminution du rendement dans les cuissons alcalines. Il a été établi que les liqueurs de cuisson des procédés alcalins dissolvent les hémicelluloses à courtes chaînes, très rapidement au cours de la cuisson. À des températures inférieures à 100°C, l'alcali cause la perte des hémicelluloses facilement accessibles et certaines chaînes de celluloses par la réaction en bout de chaînes (peeling).



**Figure 4.4** Taux de consommation de la soude

À haute température, les chaînes de celluloses et d'hémicelluloses sont coupées. Les bouts de chaînes subissent alors la réaction de peeling secondaire avec une perte importante de poids. Les conséquences globales de ces réactions sont la réduction importante du poids des hémicelluloses, de la cellulose du matériel lignocellulosique mis en pâte, la dissolution et la dégradation des produits dans la liqueur de cuisson (Worster, 1974).

L'augmentation du temps de cuisson a un effet sur la consommation de la soude. Une des raisons est l'ouverture progressive des pores et la diffusion des réactifs dans le bois, améliorant la délignification.

L'action de la soude consiste à éliminer les constituants secondaires (matières extractibles) du bois et surtout la lignine. Selon des études, ces réactions nécessiteraient 30 à 35% de la consommation totale. La majeure partie de la soude servirait à l'hydrolyse des groupements acétyles des hémicelluloses et la neutralisation des acides sacchariniques et des acides de plus faible masse moléculaire provenant de leur dégradation. La soude résiduelle est consommée en pure perte mais cette consommation de la soude est inévitable dans les cuissons alcalines. En présence des alcalis, les hémicelluloses sont facilement dégradés par rapport à la cellulose. La baisse du rendement s'explique surtout par l'hydrolyse des hémicelluloses. La soude caustique a servi en grande partie à neutraliser l'acide acétique libéré par les hémicelluloses.

#### **4.4 Rendements et teneur de la pâte en hydrate de carbone**

La figure 4.5 est une représentation graphique du rendement apparent en fonction du temps de cuisson pour chaque type de solvant. Les rendements des pâtes Eau-Éthanol sont en général plus élevés que ceux des pâtes produites en milieu alcalin.



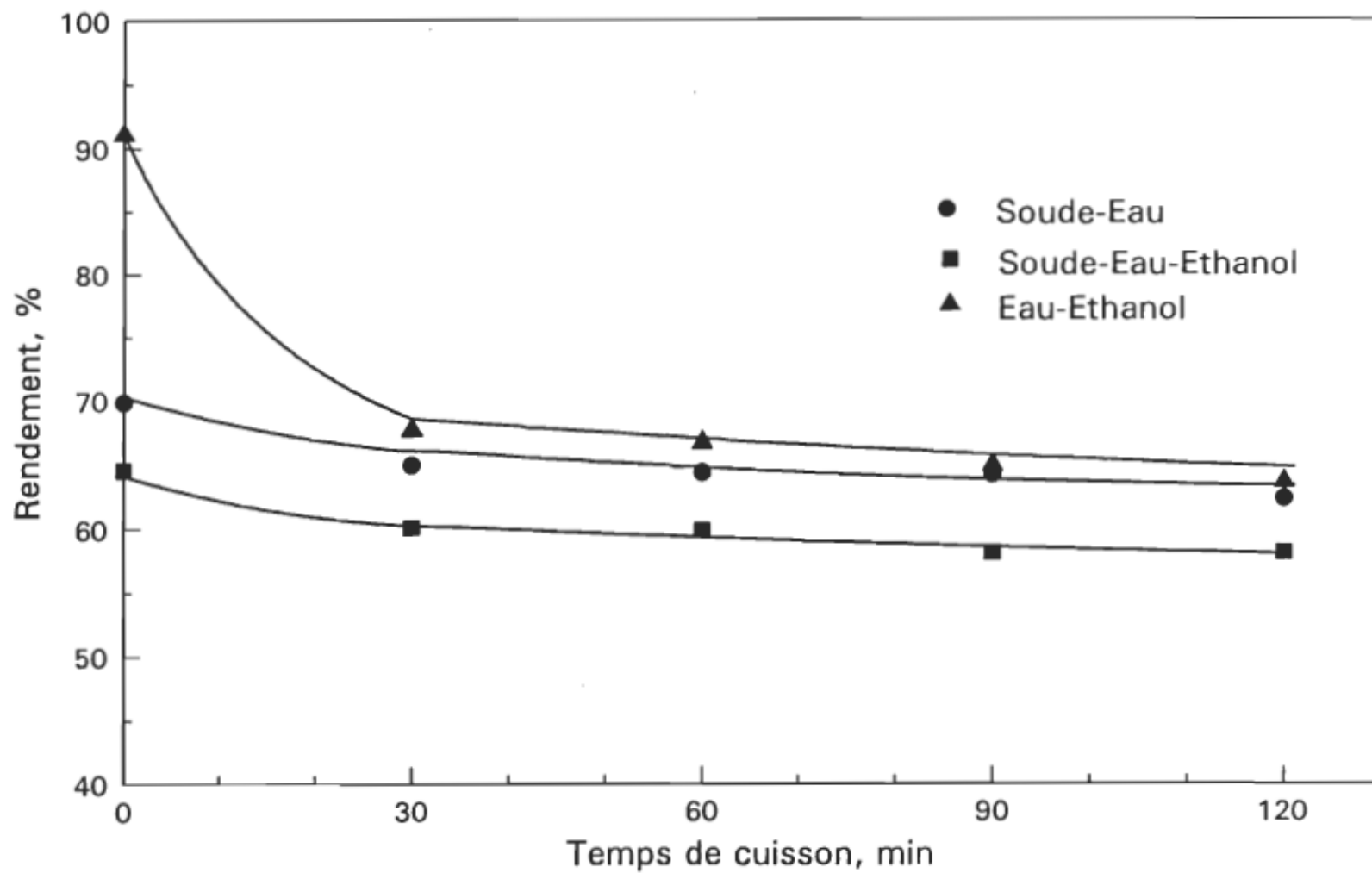


Figure 4.5 Rendement apparent

Au temps  $t = 0$  min, les rendements des cuissons Soude-Eau-Éthanol et Soude-Eau sont respectivement 64.7 et 69.9 %; puis, varient très peu avec le temps de cuisson. La dissolution des constituants du bois en milieu alcalin a donc lieu à des températures inférieures à 180°C et la baisse des rendements est causée par une consommation accrue de la soude. La soude hydrolyse la cellulose et les hémicelluloses entraînant une chute du degré de polymérisation moyen de la cellulose, l'élimination de la majeure partie des hémicelluloses avec diminution du rendement en pâte écrue et une consommation anormalement élevée en soude. Les hémicelluloses dégradés, sont éliminés dans les procédés alcalins. Étant donné que le peeling ne survient qu'en milieu alcalin, la chute du rendement dans les cuissons Eau-Éthanol peut s'expliquer essentiellement par l'hydrolyse de la cellulose et des hémicelluloses à pH acide. En plus de la réaction de peeling en milieu alcalin, l'hydrolyse des liaisons glycosidiques des polysaccharides est aussi l'une des causes de la baisse des rendements par rapport aux cuissons faites en milieu acide. L'action conjuguée de l'hydrolyse alcaline et du peeling contribue à la réduction des polyholosides de faible degré de polymérisation en molécules faiblement condensées, finalement solubles en milieu alcalin. En conséquence, les procédés alcalins de délignification conduisent à des rendements faibles.

Les rendements des pâtes Eau-Éthanol sont supérieurs à ceux des deux autres types de cuisson surtout au temps  $t = 0$  min où le rendement est de 91.9% et décroît pour atteindre 67.7% en 30 minutes. Par la suite, le rendement varie faiblement avec le temps de cuisson. En étudiant la variation du pH de la liqueur utilisée en fonction du temps de cuisson (section 4.3.1), nous avons observé une diminution importante du pH, mais seulement dans la phase de la montée de température. Ce qui suggère que l'hydrolyse des groupements acétyles des hémicelluloses se produit dans cette même phase. Quant à la phase de cuisson à 180°C, l'hydrolyse des hémicelluloses continue, surtout pendant les 30 premières minutes où l'on observe une décroissance rapide du

rendement. Par contre, le pH de la liqueur usée varie faiblement dans cette phase. Il est donc possible de dire que la formation des acides suite à l'hydrolyse des groupements acétyles des hémicelluloses se termine à température inférieure à 180°C et, que la dégradation et la dissolution des constituants du bois surviennent durant la cuisson à 180°C. Dans les trois types de cuissons, les rendements diminuent avec le temps de cuisson. À 180°C, un traitement prolongé peut donc détruire une quantité importante des constituants du bois.

En milieu acide, l'hydrolyse des liaisons glycosidiques des polysaccharides demeure la principale cause de la perte des rendements. Au terme de cette étude, il ressort que cette hydrolyse se produit à 180°C et à un pH d'environ 3.3. Les rendements sont certes élevés pour l'Eau-Éthanol mais n'impliquent pas forcément une forte teneur en hydrate de carbone; la pâte contient encore beaucoup de produits de dégradation de la lignine. Les pâtes Soude-Eau en contiennent mais en faible proportion. Il devient donc nécessaire d'apporter une correction aux rendements apparents. Le rendement corrigé peut être calculé à partir de la relation suivante:

$$\text{Rendement corrigé} = \text{Rendement apparent} \times (1 - \text{extractibles} - \text{lignine}) \times 100$$

Exemple de calcul du rendement corrigé dans le cas d'une cuisson Soude-Eau-Éthanol avec un rendement apparent de 58.08%, une teneur en lignine de 3.1% et une teneur en matières extractibles de 0.6%:

$$\text{Rendement corrigé} = 58.08\% (1 - 0.6\% - 3.1\%) \times 100$$

$$\text{Rendement corrigé} = 55.93\%$$

Le rendement corrigé donne une idée du rendement que l'on pourrait obtenir après le blanchiment de la pâte. L'opération de blanchiment consiste à extraire la lignine résiduelle. À la fin du traitement de la pâte, il ne reste que les hydrates de carbone. Le rendement corrigé correspond donc au rendement en hydrate de carbone par rapport au bois initial anhydre et la relation s'établit comme suit:

$$\text{Rendement corrigé} = \text{Rendement apparent} \times \text{Hydrate de carbone} \times 100$$

L'analyse du graphique 4.6 montre que les pâtes produites en milieu alcalin sont riches en hydrate de carbone par rapport à celles des cuissons Eau-Éthanol. Le pH a donc une influence sur la conservation des hydrates de carbone. À un pH acide comme dans le cas des cuissons Eau-Éthanol, il y a une hydrolyse des polysaccharides (hémicelluloses) au début de la cuisson (section 4.2). Sur la fibre, la soude provoque un gonflement dû à des modifications physiques de la fibre. Ce gonflement facilite la pénétration de la liqueur de cuisson et la diffusion des réactifs chimiques. Les polyholosides de faible degré de polymérisation et les acides uroniques sont alors dissous. Il y a d'abord hydrolyse des groupements acétyles des hémicelluloses conduisant à l'acide acétique. Puis, le pH du milieu diminue entraînant la dégradation des constituants du bois par hydrolyse des liaisons glycosidiques des polysaccharides.

Nous constatons sur les figures 4.1, 4.6 et le tableau 4.2 (section 4.2) qu'à pH compris entre 6.1 et 3.3, le rendement corrigé est très élevé pour les pâtes Eau-Éthanol. À partir du pH égal à 3.3, il décroît surtout pendant les 30 premières minutes de la cuisson. Par la suite, le pH et le rendement ne varie pratiquement plus. La dégradation des hydrates de carbone est donc liée au pH du milieu. En conclusion, l'acidité du milieu est responsable de la perte des hydrates de carbone, et donc du rendement, dans les cuissons Eau-Éthanol.

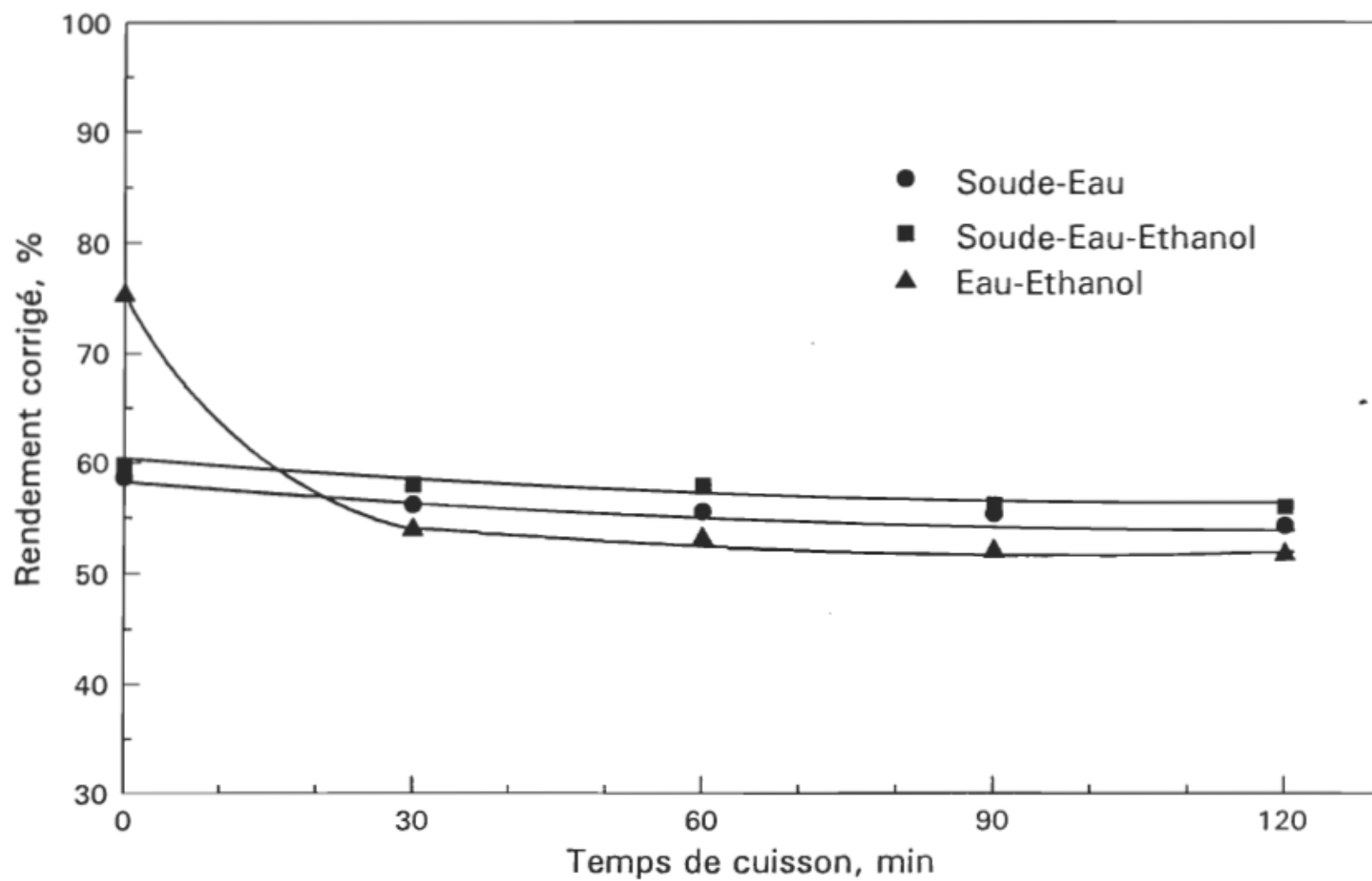


Figure 4.6 Rendement corrigé

Non seulement la soude permet le gonflement de la fibre et la coupure des liaisons intramoléculaires de la lignine, mais elle contribue à la dissolution de la lignine. Elle limiterait probablement la reprécipitation de la lignine sur la fibre. Par conséquent, les rendements apparents des cuissons Soude-Eau et Soude-Eau-Éthanol sont faibles par rapport aux cuissons Eau-Éthanol (figure 4.5), surtout aux temps de cuisson inférieurs à 30 minutes.

## **4.5 Analyse de la pâte**

Après la cuisson, les copeaux sont récupérés, lavés à l'eau, puis battus en pâte à l'aide d'un désintégrateur. Les copeaux cuits en milieu alcalin sont faciles à désintégrer, surtout lorsqu'il s'agit des cuissons Soude-Eau-Éthanol. Par contre, avec l'Éthanol-Eau, les copeaux sont très durs et demandent un temps un peu plus long pour les rendre en pâte. La soude provoque un gonflement des fibres augmentant ainsi leur capacité d'absorption. L'alcool contribue à la pénétration et la diffusion de la soude à travers le bois. Quant à la couleur des pâtes, elle est brune pour les cuissons effectuées en présence d'alcool, et marron pour les pâtes Soude-Eau.

### **4.5.1 Les matières extractibles**

Sur la figure 4.7, nous remarquons que la teneur en matières extractibles des pâtes croît avec le temps de cuisson; cette teneur est plus élevée lorsque la cuisson est effectuée avec l'Eau-Éthanol. La lignine condensée est colloïdale et insoluble dans la solution alcoolique aqueuse. Elle forme un agrégat de haut poids moléculaire sur la fibre. En plus des matières extractibles, la pâte contient les produits issus de la dégradation de la lignine. La lignine reprécipitée ne peut être enlevée facilement par un simple lavage à l'eau et l'éthanol (Paszner et Cho, 1989).

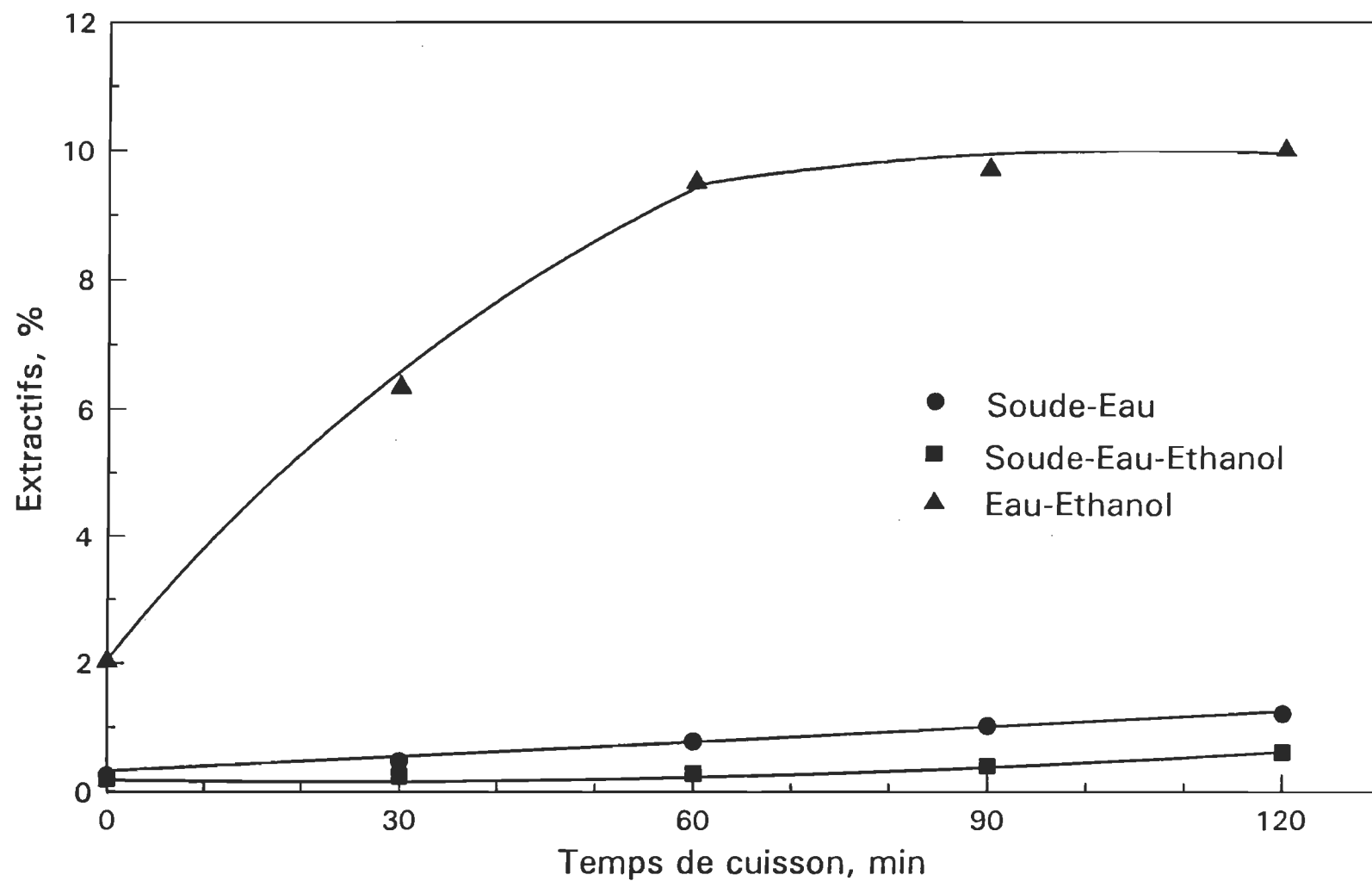


Figure 4.7 Teneur de la pâte en matières extractibles

Lors de l'extraction à l'acétone, la lignine reprécipitée est solubilisée et la fraction de lignine condensée est alors éliminée avec les matières extractibles résiduelles; d'où une augmentation de la teneur en matières extractibles. La fibre débarrassée des extractibles permet de déterminer la teneur de la pâte en lignine résiduelle avec une bonne précision.

En milieu alcalin, les proportions d'extractibles sont très faibles. Mais, lorsque la cuisson est effectuée avec l'alcool en présence de la soude, la quantité d'extractibles est encore plus faible. La soude est un agent de délignification mais elle est moins puissante que l'alcool. De ce fait, dans le procédé à la soude, très peu de lignine est dissoute puis reprécipitée sur la fibre. Ce qui explique la faible teneur en extractibles de la pâte Soude-Eau par rapport à la pâte Eau-Éthanol (section 4.5.3). La teneur en extractibles est faible pour les pâtes Soude-Eau-Éthanol. Dans ce cas, la soude décompose la lignine et les fragments sont solubilisés par l'alcool avant que l'autocondensation ne survienne.

#### **4.5.2 Les groupements carboxyles**

Les groupements carboxyles sont des groupements acides rattachés à la chaîne cellulosique et formés en général par l'oxydation de la cellulose. Certains groupements carboxyles proviennent aussi des hémicelluloses. Dans les pâtes à papiers, les groupements carboxyles contribuent à la liaison des fibres et la formation du papier. Les cations absorbés sont largement responsables de la décoloration de la pâte et du papier lors du séchage. Les groupements carboxyles des pâtes dissoutes, accroissent la viscosité et diminuent la solubilité de la pâte. Ils facilitent aussi le raffinage des pâtes (TAPPI T237 Om 88).

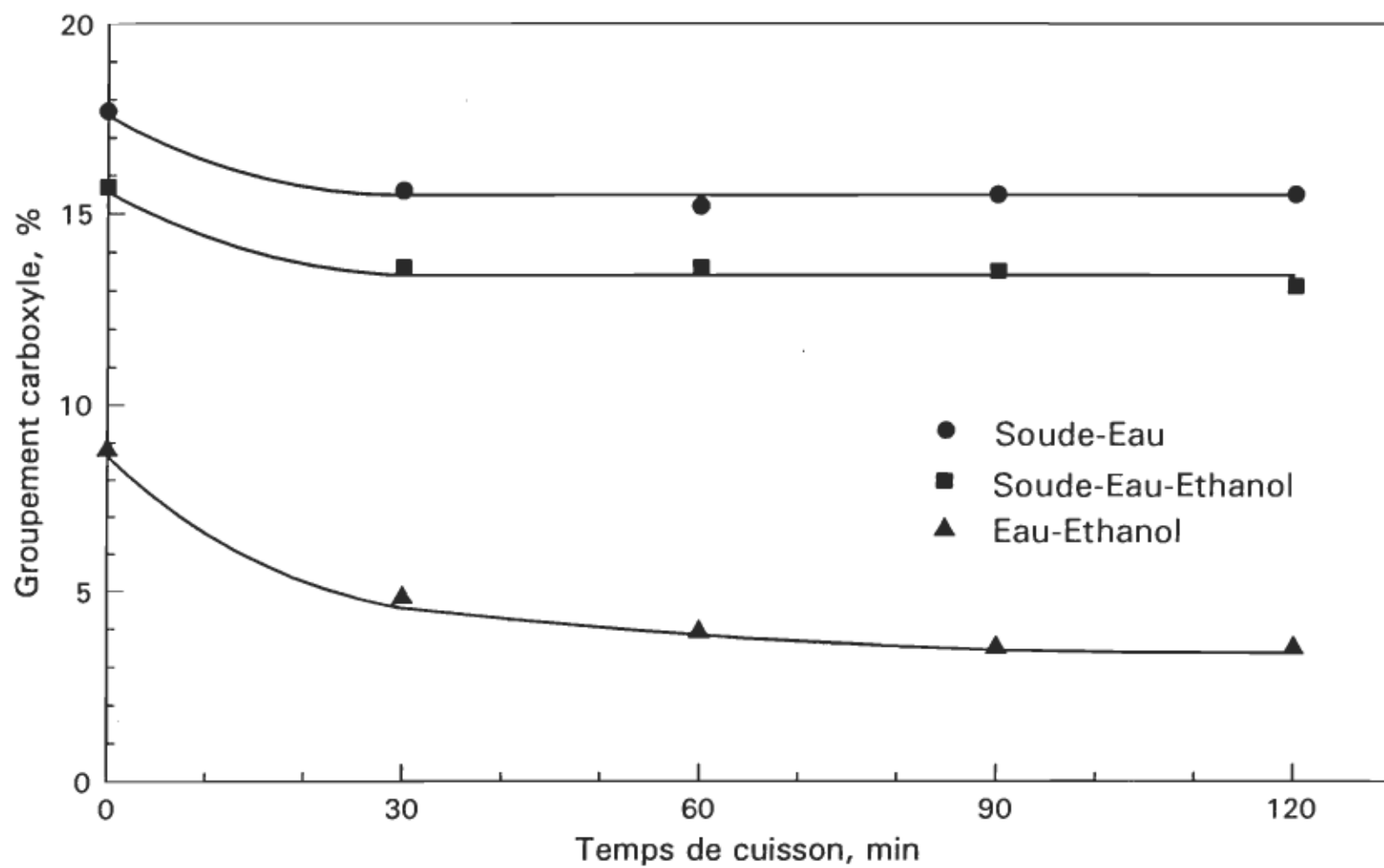


La figure 4.8 illustre la teneur de la pâte en groupements carboxyles par rapport à la pâte anhydre. La teneur en groupements carboxyles de la pâte décroît avec le temps dans les trois types de cuisson. En effet, les groupements carboxyles générés au début de la cuisson sont éliminés progressivement dans les liqueurs résiduelles. Par conséquent, la teneur de la pâte en groupements carboxyles diminue.

Les pâtes produites en milieu alcalin sont plus riches en carboxyles que celles du milieu Eau-Éthanol. En milieu alcalin, le peeling et les réactions hydrolytiques demeurent les principales réactions responsables de la perte des polysaccharides et la réductions des chaînes celluloses. L'hydrolyse alcaline des liaisons glycosidiques engendre de nouveaux groupements qui sont sujets au peeling secondaire avec formation d'acide saccharinique. Par la suite, survient le stopping avec pour conséquence la formation d'acide métrasaccharinique. Toutes ces réactions aboutissant à des dérivés d'acide carboxylique pourraient expliquer la forte teneur en carboxyles des pâtes produites en milieu alcalin. En plus, de ces réactions il y a aussi les réactions d'hydrolyse des groupements acétyles des hémicelluloses mais, ces dernières ne sont pas très importantes par rapport au peeling et le stopping.

La teneur en carboxyle des pâtes Soude-Eau est plus élevée que celle des pâtes Soude-Eau-Éthanol mais le graphique 4.6 indique des rendements corrigés inférieurs à ceux des pâtes Soude-Eau-Éthanol. Nous supposons donc, que le peeling est beaucoup plus important lorsque la cuisson s'effectue uniquement avec de la soude. L'alcool servirait plutôt à solubiliser les fragments de la lignine. La participation de l'éthanol à la dégradation de la cellulose est donc très faible.

Dans les pâtes Eau-Éthanol, les groupements carboxyles proviennent essentiellement de l'hydrolyse des groupements acétyles des hémicelluloses et des produits résultant de la décomposition de la lignine.



**Figure 4.8** Teneur de la pâte en groupements carboxyles

Les pâtes Soude-Eau-Éthanol et Soude-Eau sont très riches en carboxyles par rapport aux pâtes Eau-Éthanol. Étant donné que la teneur en matières extractibles de ces pâtes est très faible, il devient possible d'affirmer à priori que les groupements carboxyles de ces pâtes proviennent essentiellement du peeling et de la réaction de stopping et non des produits de dégradation de la lignine. L'hypothèse selon laquelle ils proviennent de l'hydrolyse des hémicelluloses peut être retenue mais l'apport est faible.

En définitive, les pâtes produites en milieu alcalin auront une capacité plus élevée, de former des liaisons et des papiers que celles des pâtes Eau-Éthanol.

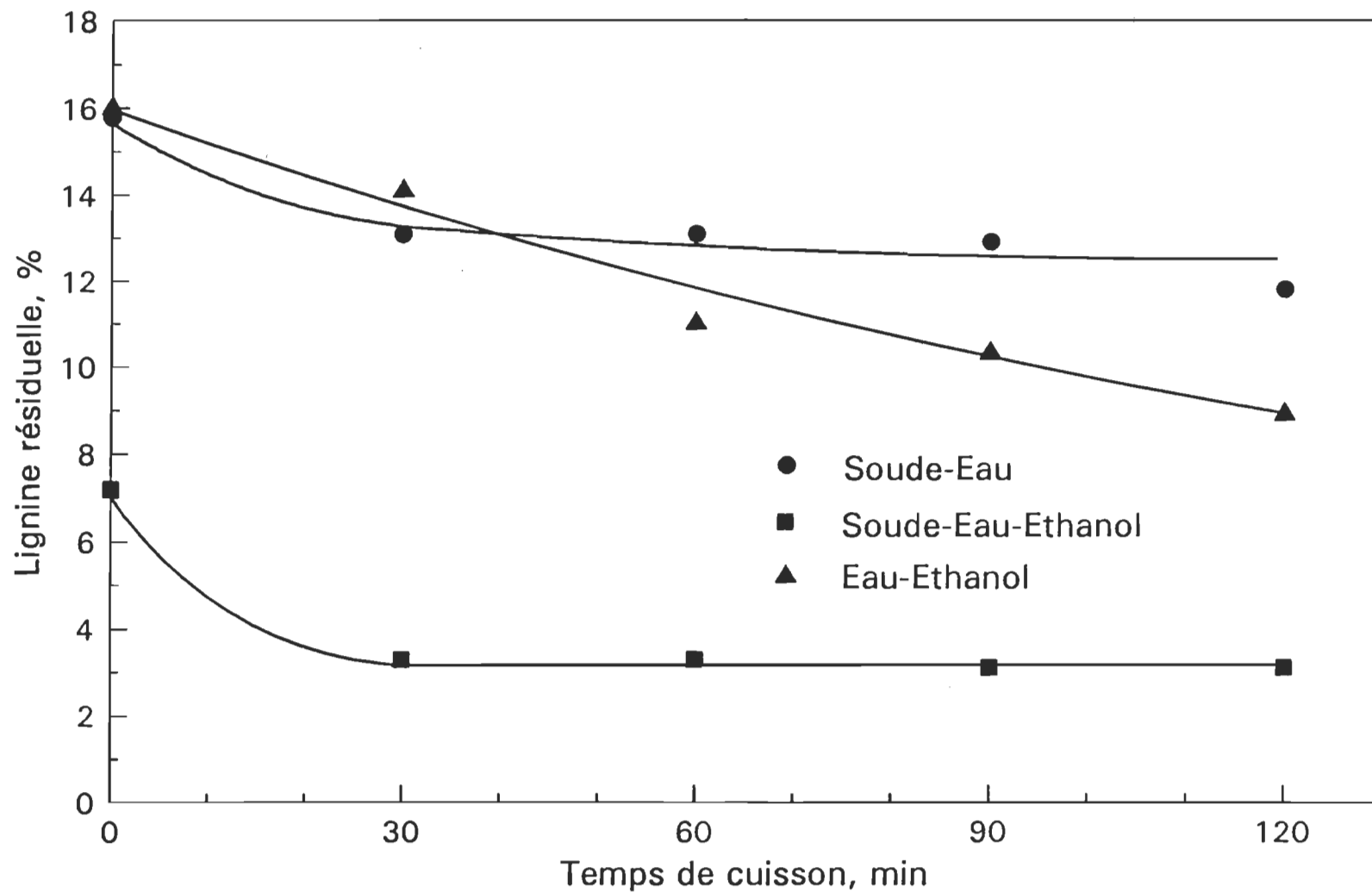
#### 4.5.3 Teneur de la pâte en lignine

L'extraction des résines, des tanins, avant l'attaque à l'acide sulfurique 72% dissout une quantité minime de la lignine. Elle évite des condensations de la lignine et facilite la pénétration de l'acide à l'intérieur de la fibre.

Le taux de délignification est calculé à partir de la relation suivante:

$$\text{Taux de délignification} = 100 - \frac{\text{Lignine(pâte)} \times \text{Rendement.apparent}}{\text{Lignine(bois)}}$$

La figure 4.9 indique une diminution de la teneur en lignine de Klason en fonction du temps, par rapport à la pâte anhydre, dans les trois types de cuissons. Avec le mélange Soude-Eau-Éthanol, la pâte contient beaucoup moins de lignine, suivi du mélange Eau-Éthanol. En présence du mélange Soude-Eau la plus grande partie de la lignine n'est pas dissoute.



**Figure 4.9** Teneur de la pâte en lignine de Klason

Les résultats présentés dans la figure 4.10, nous indiquent clairement l'effet des divers milieux sur la délignification. L'analyse des courbes de la teneur des pâtes en lignine en fonction du temps de cuisson montre que les réactifs utilisés c'est-à-dire la soude et l'éthanol représentent chacun un agent de délignification et lorsque les deux réactifs sont utilisés ensemble, il y a un effet de synergie.

La soude caustique augmente considérablement la capacité de délignification de l'éthanol. Elle réduit la lignine en de petits fragments plus solubles dans la liqueur de cuisson, enlève de la paroi cellulaire les hydrates de carbone de faible poids moléculaire et provoque une dilatation des pores du bois. Cette dilatation des pores améliore l'accessibilité des réactifs aux cellules internes.

La dégradation de la lignine est fonction de la température et du temps de réaction. Quant à sa solubilisation, elle dépend des dimension des pores et de leur distribution à l'intérieur de la fibre. L'effet de la soude produit le gonflement des constituants de la lignine générant des tensions internes dans les constituants des polysaccharides. Ces tensions accélèrent la coupure hydrolytique des liaisons glycosidiques de la cellulose entraînant alors une diminution de la teneur des pâtes en cellulose à longue chaîne.

L'utilisation de solvant organique de volatilité élevée, permet une distribution plus rapide des produits chimiques à travers le bois et une délignification uniforme. À température élevée, l'éthanol réduit la tension de surface de la liqueur de cuisson, entraînant la pénétration de l'alcali dans les copeaux et la diffusion des produits résultant de la dégradation de la lignine du bois dans la liqueur de cuisson. Il s'en suit une distribution uniforme des réactifs à travers le bois. Simultanément, l'alcool dégrade la lignine avant que survienne l'autocondensation de la lignine. Cette condensation survient en général lorsque la température est élevée.

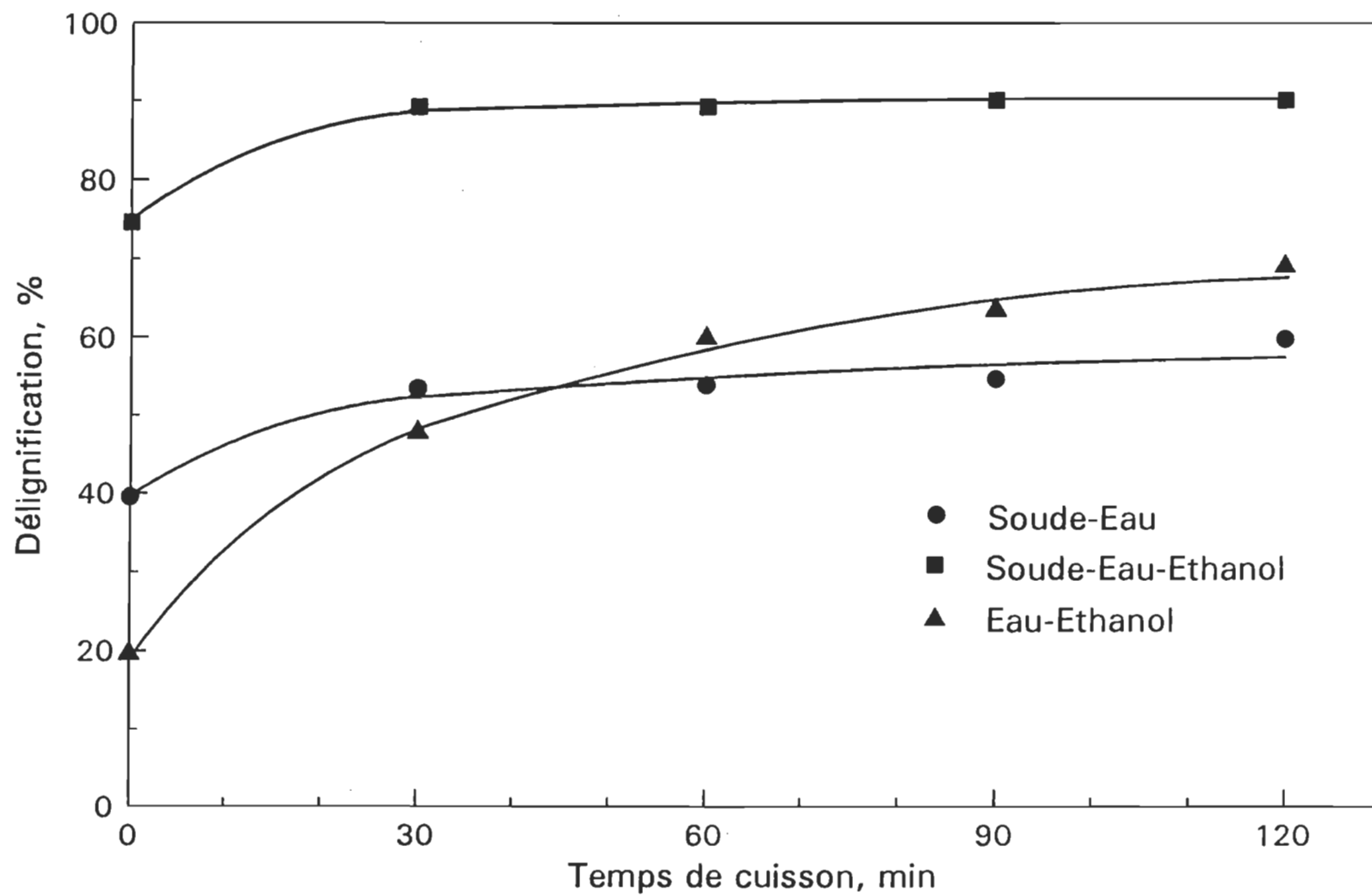


Figure 4.10 Taux de délignification

Les réactions de délignification par la soude impliquent la coupure des liaisons des complexes lignine-polysaccharides (LCC) et des liaisons intramoléculaires de la macromolécule de la lignine ( $\alpha$ -O-4 et surtout  $\beta$ -O-4). Par solvation et neutralisation des fonctions phénols ainsi libérées, la soude solubilise les molécules de la lignine. Les réactions parasites de recondensation des fragments de lignine peuvent également intervenir de même que la polymérisation des molécules de cellulose.

Utilisés séparément, la soude caustique et l'alcool ont un effet sur les différents constituants du bois. En effet, la soude caustique peut dissoudre la lignine par hydrolyse alcaline et aussi dégrader la cellulose par la réaction de peeling. Quant à l'alcool, il dissout la lignine par action hydrolytique et provoque l'hydrolyse de la cellulose. L'effet de synergie entre la soude et l'alcool accélère la délignification. La délignification est améliorée par l'action double de l'alcool et la soude sur les molécules de lignine. L'alcool permet une bonne délignification surtout lorsqu'il est associé à la soude, avec un rendement acceptable. L'étude comparative de la délignification par les mélanges Soude-Eau, Soude-Eau-Éthanol et Eau-Éthanol confirme les résultats obtenus par Li en 1995. L'éthanol, en présence d'alcali est un excellent agent de délignification.

#### **4.5.4 Cellulose résistante à la solution de NaOH 18%**

Le traitement à la soude dissout les chaînes cellulosiques de faibles poids moléculaires. La fraction non soluble est dite cellulose résistante à la solution de NaOH 18%. Elle est constituée de molécules ayant approximativement la composition chimique de la cellulose et une longueur minimale suffisante. Il est pratiquement impossible d'obtenir un polymère dont toutes les molécules répondent à

la formule attribuée à la cellulose. Non seulement certains noyaux de chaînes cellulosiques sont altérés par oxydation, ou hydrolyse, mais d'autres polyoses en particulier les mannoses et les xyloses ne sont pas complètement éliminés pendant le traitement chimique. D'autre part, il subsiste une certaine quantité de résines, solubles ou non, et des impuretés minérales provenant du végétal ou apportées en cours de traitement (Chêne et Drisch, 1967).

La figure 4.11 illustre le pourcentage de cellulose résistante à une solution d'hydroxyde de sodium 18%. Les valeurs sont plus élevées pour les cuissons effectuées en milieu alcalin qu'avec le mélange Eau-Éthanol. En milieu alcalin, la teneur en cellulose à longue chaîne diminue avec le temps de cuisson. Par contre, elle augmente lorsque la cuisson est effectuée avec l'Eau-Éthanol. La cellulose est de plus en plus dégradée lors des cuissons alcalines par la réaction de peeling. Il en résulte une quantité importante de chaînes cellulosiques de très courte longueur dans les pâtes, surtout lorsqu'il s'agit des pâtes Soude-Eau. L'éthanol joue donc un rôle important dans la conservation des chaînes cellulosiques, un traitement prolongé cause une dégradation importante des chaînes cellulosiques. Au début des cuissons Eau-Éthanol, la quantité de celluloses à longue chaîne est très faible. Ce qui signifie que les pâtes contiennent encore beaucoup de chaînes courtes. Mais celles-ci sont éliminées progressivement dans la liqueur de cuisson. Cela se traduit par une croissance de la courbe avec le temps de cuisson indiquant des pâtes riches en cellulose à longue chaîne.

#### **4.6 Variation de la pression et la température**

Dans les cuissons avec l'éthanol, la pression à l'intérieur du lessiveur est très élevée; le risque d'explosion est donc élevé. Le risque d'explosion est donc élevé.



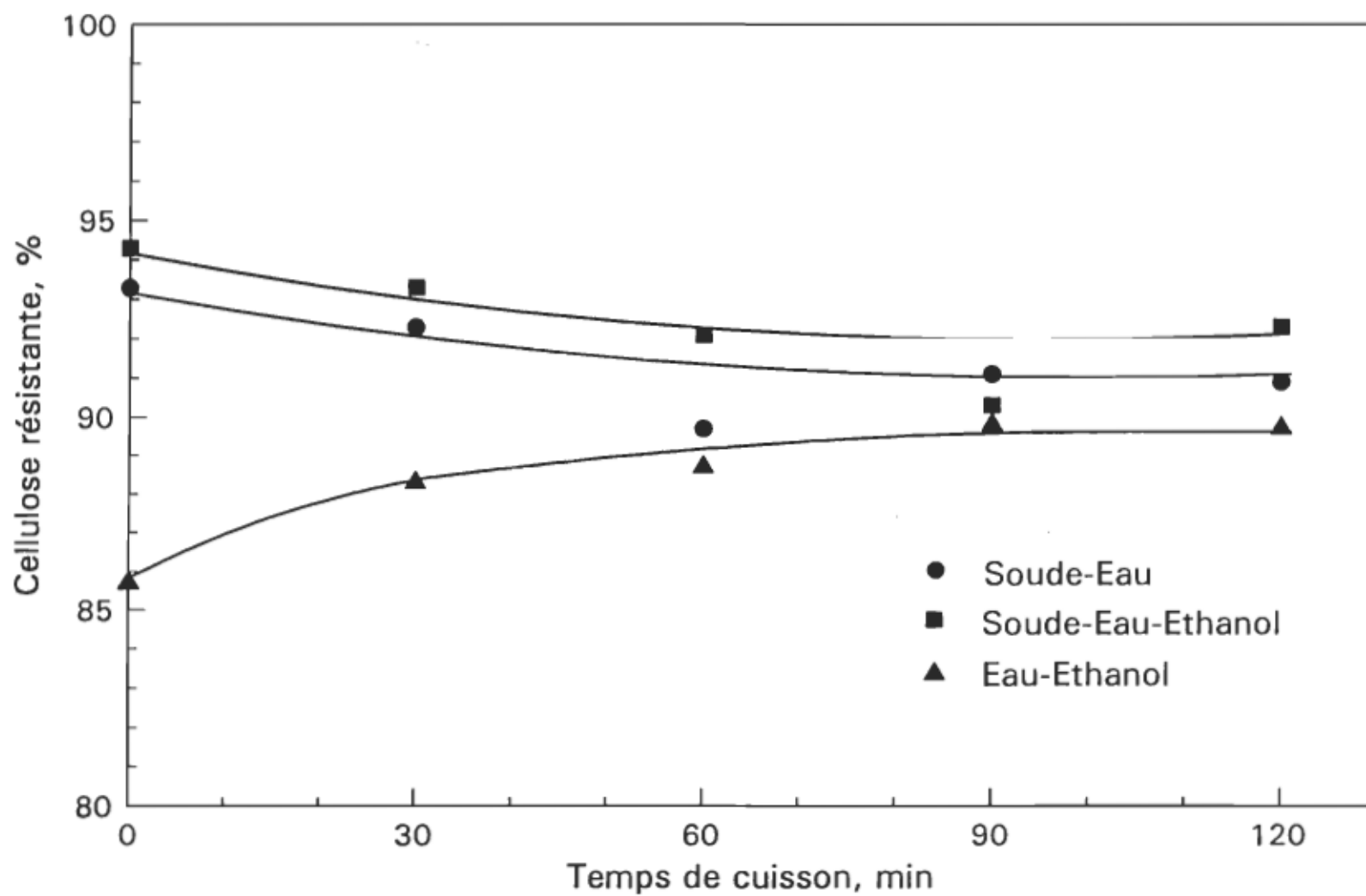


Figure 4.11 Cellulose résistante à la solution de NaOH 18%

La cuisson Soude-Eau, à 180°C, développe une pression de 1029 KPa (10.2 atm). Par contre, à la même température, la pression est de 1666 KPa (16.4 atm) pour l'Éthanol-Eau (40:60 V/V), (figure 4.12). Les équipements employés dans les procédés «Organosolv» doivent être plus résistants que ceux utilisés dans les procédés conventionnels c'est-à-dire le kraft et le procédé au sulfite. Les pressions de vapeur de l'éthanol pur et celles de l'eau sont tirées de la littérature (De Renzo, 1986; Lide, 1996/1997).

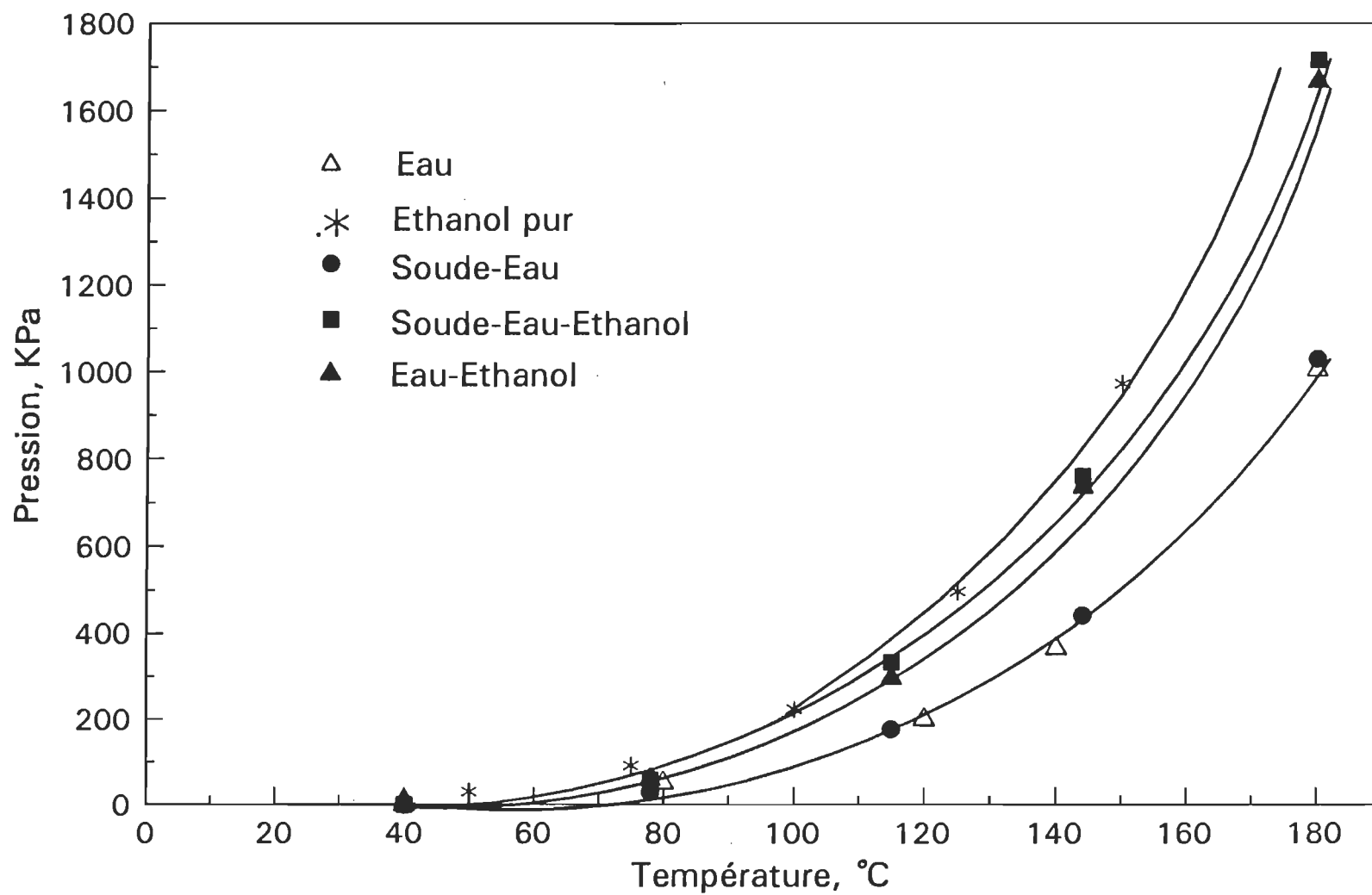


Figure 4.12 Variation de la pression en fonction de la température

## CONCLUSION

La protection de l'environnement, l'utilisation judicieuse des ressources forestières et la capacité de régénération des réactifs de cuisson tendent à favoriser le développement des procédés «Organosolv». Le bouleau blanc représente l'essence feuillue la plus disponible au Québec mais il est moins utilisé dans les industries des pâtes et papiers. Il devient donc opportun d'effectuer des recherches sur la mise en pâte du bouleau afin de satisfaire à la demande grandissante en bois des industries des pâtes et papiers. Le procédé de solvolysé s'avère une alternative potentielle, surtout considéré comme moins polluant. La pollution est l'un des problèmes environnementaux que l'industrie papetière tente de minimiser.

Afin de déterminer l'interaction entre la soude caustique et l'alcool, les différents essais ont été réalisés avec l'alcool et la soude et avec le mélange des deux réactifs. Les pâtes obtenues ont été analysées afin de déterminer le procédé qui permet une meilleure délignification du bouleau blanc. Les résultats indiquent que la soude et l'éthanol représentent chacun un agent de délignification et lorsqu'ils sont employés ensemble, il y a un effet de synergie qui accélère le processus de la délignification. L'addition de la soude à l'éthanol augmente considérablement la capacité de délignification de l'éthanol. Le procédé Soude-Eau-Éthanol produit des pâtes délignifiées sans dégradation majeure des hydrates de carbone; en présence de la soude, l'alcool limite l'ouverture des liaisons glycosidiques des polysaccharides. Le mélange Soude-Eau-Éthanol provoque une dissolution rapide de la lignine et une faible solubilisation des hydrates de carbone. Dans les procédés alcalins, la majorité des pertes en polysaccharides est causée par la réaction de peeling. L'évolution du pH au cours des cuissons révèle qu'avec le procédé Eau-Éthanol, l'hydrolyse des

groupements acétyles des hémicelluloses conduisant à l'acide acétique survient à température inférieure à 180°C. Le pH fortement acide et une température de 180°C provoquent une dégradation rapide des hydrates de carbone entraînant de faibles rendements (rendements corrigés). Le rendement apparent de ces pâtes est élevé mais n'implique pas une forte teneur en hydrate de carbone. Ces pâtes contiennent encore beaucoup de produits de dégradation de la lignine, reprécipités sur la fibre. L'extraction à l'acétone conduit alors à une teneur en matières extractibles anormalement élevée. L'éthanol aqueux est un excellent agent de délignification du bouleau mais les pertes en hydrate de carbone sont importantes et sont essentiellement liées à l'acidité du milieu. Employés séparément, la soude et l'éthanol conduisent à des pâtes ayant une forte teneur en matières extractibles alors que cette teneur est faible lorsqu'ils sont tous les deux présents dans le milieu de cuisson. L'action conjuguée des deux réactifs limiterait la reprécipitation des fragments de la lignine sur les fibres.

Au terme de notre étude, il ressort que la solvolyse alcaline du bouleau blanc conduit à une pâte chimique bien délignifiée avec une bonne sélectivité. Elle est caractérisée par une cinétique rapide comparativement aux cuissons identiques en milieu aqueux. Les résultats sont comparables à ceux du procédé kraft (Girard, 1992). Pour les travaux futurs, il serait intéressant d'étudier l'action des réactifs chimiques sur les principales liaisons de la lignine. Ces recherches plus poussées permettront de mieux comprendre les problèmes liés à la délignification du bouleau blanc.

## RÉFÉRENCES

- Anonyme. 1992. «White Birch (*Betula papyrifera* Marsh)», *Journal of Pulp and Paper Science*, 18(2), p. J77.
- Aziz, S., et McDonough, T. 1988. «Solvent pulping-promise and programs», *Tappi Journal*, 71 (2), p. 251-256.
- Aziz, S., et Sarkanen, K. 1989. «Organosolv pulping review», *Tappi Journal*, 73(3), p. 169-175.
- Baumeister, M., Edel, E. 1980. «Ethanol-water pulping», *Das Papier*, 34(10A), p. V9.
- Bikales, N. M. 1971. *Cellulose and cellulose derivatives*, John Wiley and Sons, Vol. 1.
- Boniface, A. 1992. *Chemical recovery in alkaline pulping processes* ed., Green, R. P., and Hough, G., 3<sup>rd</sup> edition, Atlanta.
- Brodersen, K. H., Dahlmann, G., et Leopold, H. 1995. «Process for the delignification of cellulose fiber raw materials using alcohol and alkali», U.S Patent Database 5,470,433.
- Casey, J. P. 1980. *Pulping, pulp and paper*, vol. 1, *Chemistry and Chemical Technology*, A. Wiley Interscience Publication, New York, 3<sup>rd</sup> edition.
- Chêne, M. 1963. *Chimie appliquée à l'analyse des matériaux et produits cellulosiques*, Éditions J. B. Baillière et Fils, Paris.
- Chêne, M., et Drisch, N. 1967. *La cellulose*, édition Paris, Presses universitaires de France.
- Dahlmann, G., et Schroeter, M. C. 1990. «The Organocell process-pulping with the environment in mind», *Tappi Journal*, 73(4), p. 237-240.
- Dahlmann, G., et Schroeter, M. C. 1990. «Pulping of spruce and pine with alcohol and alkali by the Organocell process», *Tappi Pulping Conference*, Toronto, Vol. 2, p. 657-661.

De Renzo, D. J. 1986. Solvents safety handbook, Park Ridge, Noyes Data Corporation, New Jersey.

Diebold, V. B., Cowan, W. F., et Walsh, J. K. 1978. «Solvent pulping process», U. S Patent Database 4, 100,016.

Direction des communications du Ministère des Forêts du Québec. 1994. «Ressource et industries forestières, portrait statistique», p. 21-24.

Dumon, R., et Gélus, M. 1982. Valorisation chimique du bois, édition Paris, Masson.

Durupthy, A., Durupthy, O., Gilles, A., Gilles, F., et Trinquier, A. 1984. «Atout Bac», Scodel.

Eero, S. 1981. Wood chemistry, fundamentals and applications, Academic Press, Inc., Orlando, Florida.

Fengel, D., et Wegener, G. 1984. «Polyoses», Wood, chemistry, ultrastructure, reactions, New York, W. de Gruyter.

Fleming, B. I., Kubes, G. J., MacLeod, J. M., et Bolker, H. I. 1978. «Soda pulping with anthraquinone-A mechanism», Tappi Journal, 61(6), p. 43-46.

Garceau, J. J. 1989. Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques, Montréal, éditeur Association Canadienne des Producteurs des Pâtes et Papiers (ACPPP).

Girard, R. 1992. «Mise en pâte sans soufre-procédé de solvolysé», M.Sc. Pâtes et Papiers, mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada.

Glasser, W.G. 1980. «Lignin», dans Pulp and paper chemistry. Chemistry and Chemical Technology (Casey, J.P. éd), vol, 3<sup>rd</sup> éd. Wiley, New York, p. 39-111.

Gouvernement du Québec, Les principaux arbres du Québec. 1978. Ministère des terres et Forêts (Avril), p. 37.

Grace, T. M., et Malcolm, E. W. 1989. Pulp and paper manufacture: Alkaline pulping, Joint Textbook Committee of the Paper Industry, Montréal, 3<sup>rd</sup> éd, Vol. 5.

Harrison, A. 1991. «Repap produces high-quality pulp at Newcastle with Alcell process», Pulp and Paper, 65(2), p. 116-119.

Hergert, L. H., et Pye, E. K. 1992. «Recent history of organosolv pulping», Tappi Solvent Pulping Symposium, Boston, p. 9-26.

Holton, H. 1977. «Soda additive softwood pulping: A major new process», Pulp and Paper Canada, 78(10), p. 20-24.

Hon, D. N. S., et Shiraishi, N. 1991. Wood and cellulose chemistry, Marcel Dekker, New York.

Hosie, R. C. 1961. «Bouleau à papier», Arbres indigènes du Canada, 3<sup>e</sup> édition, Ottawa, Ministère des forêts.

Hosie, R. C. 1980. «Bouleau à papier», Arbres indigènes du Canada, Montréal, éditions Fides.

Ivanow, T., et Robert, A. 1989. «Délignification du bois de charme par solvolyse alcaline», La Papeterie, (Septembre ), 132, p. 22-27.

Jamieson, S. 1991. «Alcell pulping: World class research right here in Canada», Pulp and Paper Canada, 93(2), p. 16-18.

Jett, C. A. Cellulose chemistry and technology, ACS Symposium series 48, Washington D. C.

Jende, U. L. 1992. «The industrial-scale implementation of Organocell process in Kelheim», Tappi Solvent Pulping Symposium, Boston, p. 79-85.

Kleinert, T. N. 1974. «Organosolv pulping with aqueous alcohol», Tappi Journal, 57(8), p. 99-102.

Kleinert, T., et Tayenthal, K. Z. 1932. «Concerning new research on the separation of cellulose and inkrustants of various wood» U.S. Patent 1,856,567.

Kleinert, T.N. 1971. «Organosolv pulping and recovery process» U.S. Patent 3,585,104.

Kollman, F., Kuenzi, E., et Stamm, A. 1975. Principles of wood science and technology, Springer Verlag, Berlin, 1<sup>ère</sup> édition, Vol. 2.

Koran, Z. 1981. «Les caractéristiques papetières des bois feuillus», Forêt et Papier (Mars/Avril), p. 16-20.

Koran, Z. 1989. «Different processes can be used to enhance hardwood pulping quality», Pulp and Paper Canada, 90(2), p. 18-20.

Lapointe, R. E. 1989. Précis de chimie de la cellulose, Cégep de Trois-Rivières.



- Lavallée H. -C. 1989. «Les pâtes mécaniques et la pollution: un progrès?» dans Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques, édition Association Canadienne des Pâtes et Papiers (ACPP).
- Laxen, T. 1987. «The characteristics of Organosolv pulping discharges», *Paperi ja Puu*, 69(5), p. 417-421.
- Levitin, N. 1970. «The extractives of birch, aspen, elm and maple: Review and discussion», *Pulp and Paper Canada* T361, 71(16), p. 81-84.
- Li, Q. 1995. «Mise en pâte du bouleau par solvolyse avec recyclage de l'éthanol», M.Sc. Pâtes et Papiers, mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada.
- Lide, D. R. 1996/1997. *CRS Handbook of chemistry and physics*, 77<sup>th</sup> edition, Chemical Rubber Pub. Co., Cleveland.
- Loppinet, V. 1990. *Chimie organique*, Masson, Paris.
- Lora, J. H. 1992. «Alcell use demonstrated with hardwood», *Tappi Journal*, 75(1), p. 12.
- Lora, J. H., et Aziz, S. 1985. «Organosolv pulping: A versatile approach to wood refining», *Tappi Journal*, 68(8), p. 94-97.
- Marton, R., et Granzow, S. 1982. «Ethanol-alkali pulping», *Tappi Journal*, 65(6), p. 103-106.
- McDonough, T. J. 1992. «The chemistry of Organosolv delignification», *Tappi Solvent Pulping Symposium*, Boston, p. 1-7.
- Muurinen, E., et Sohlo, J. 1989. «Recovery of chemicals from Organosolv wood-pulping chemistry», 5<sup>th</sup> ISWPC, Raleigh, Poster, p. 223-225.
- Nakano, J., Takatsuka, C., et Daima, H. 1976. «Studies on alkali-methanol cooking (Part 1). Behavior of dissolution of lignin and carbohydrate», *Japan Tappi*, 30(12), p. 33-36.
- Nakano, J., Takatsuka, C., et Daima, H. 1977. «Studies on alkali-methanol cooking (Part 2). Strength of pulp sheet and recovery of methanol», *Japan Tappi*, 31(11), p. 43-47.
- Paszner, L., et Chang, P. C. 1983. «Catalyzed Organosolv pulping of softwood», 3<sup>rd</sup> ISWPC, Tsukuba Science City, Japan, p. 21-28.

Paszner, L., et Chang, P. C. 1983. «Production of high yield dissolving pulp by the catalysed Organosolv Process», Proc.Intl. Dissolving and speciality pulp conf. Tappi/Ozepa, Boston, MA, p. 81-88.

Paszner, L., et Cho, H. J. 1989. «Organosolv pulping: acidic catalysis options and their effect on fiber quality and delignification», Tappi Journal, 72(2), p. 135-142.

Poliquin, J. 1981. «Anatomie et structure du bois», L'ingénieur (Mai/Juin), p. 7-13.

Poppius, K., et Brunow, G. 1991. «Enhance  $\beta$ -ether cleavage of lignin model compounds by anthrone and anthrahydroquinone», 6<sup>th</sup> ISWPC, Melbourne, Vol 1, p. 119-120.

Pye, E. K., et Lora, J. H. 1991. «The Alcell process. A proven alternative to kraft pulping», Tappi Journal, 74(3), p. 113-117.

Rydholm, S. A. 1965. Pulping processes, John Wiley and Sons, Inc.

Sarkanen, K. V., et Ludwig, C. H. 1971. Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions, Wiley-Interscience, New York, p. 345-372.

Schroeter, M. C. 1991. «Possible lignin reactions in the Organocell pulping process», Tappi Journal, 74(10), p. 197-200.

Schroeter, M. C., et Dahlmann, G. 1991. «Organocell simplifies-The solvent pulping process», Tappi Pulping Conference, Orlando, Vol. 2, p. 645-654.

Siège, H. 1967. «Microbiological and biochemical aspect of heartwood stain in *Betula papyrifera* Marsh», Canadian Journal of Botany, 45(2), p. 147-153.

Simard, C. 1988. Les papiers Saint-Gilles, Les presses de l'Université Laval, Québec, p. 21.

Smook, G. A. 1992. «Overview of pulping methodology», Handbook for pulp and paper technologists, ACPPP/Tappi.

Vallette, P., et De Choudens, C. 1989. Le bois, la pâte, le papier, 2<sup>e</sup> édition.

Vollhardt, K. P. C., et Shore, N. E. 1995), Traité de chimie organique, 2<sup>e</sup> édition, Éditions du Renouveau Pédagogique, Montréal.